

**Untersuchungen zur Geochemie der Spurenelemente
in Saarkarbonflözen**

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

der

FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN

vorgelegt

von

Gerhard Rasenberger

aus

Schwäbisch Hall

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550823_0042

**Untersuchungen zur Geochemie der Spurenelemente
in Saarkarbonflözen**

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

der

FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN

vorgelegt

von

Gerhard Rasenberger

aus

Schwäbisch Hall

1968



Referent: Prof. Dr. M. Richter

Korreferent: Dr. G. Kneuper

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 12. 1968

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Vorwort.....	2
1. Einleitung.....	3
2. Untersuchungsmethodik.....	4
2.1. Probennahme.....	4
2.2. Probenvorbereitung.....	8
2.3. Emissionsspektralanalyse.....	10
3. Herkunft der metallischen Neben- und Spurenelemente und ihr Transport ins Flöz.....	11
3.1. Allgemeines.....	11
3.2. Elementverteilung im Flözprofil am Beispiel von Flöz 1 der Grube Luisenthal.....	14
3.3. Elementgehalte des Nebengesteins von Westfal- und Stefankohle.....	21
4. Elementgehalte der untersuchten Kohlenaschen und Kohlen.....	28
4.1. Kohlenasche - ein Anreicherungsprodukt.....	28
4.2. Vergleich der Durchschnittsgehalte von Westfal- und Stefankohle.....	36
5. Statistische Gesetzmäßigkeiten innerhalb des Datenumaterials.....	41
5.1. Statistische Verteilung der Elementgehalte in Kohle (Verteilungstyp).....	41
5.2. Beziehungen und Abhängigkeiten zwischen den Elementen (Kovarianz und Korrelation).....	47
6. Vergleich der Neben- und Spurenelementgehalte der Saarkarbonflöze mit denen anderer Kaustobiolithe und Gesteine.....	60
7. Diskussion der Ergebnisse über das geochemische Verhalten der metallischen Neben- und Spurenelemente im organogenen Sediment Kohle.....	66
8. Zusammenfassung.....	69
9. Literaturverzeichnis.....	72

Vorwort

Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Professor Dr. W. SCHUHKNECHT, dem Leiter des Chemischen Hauptlaboratoriums der Saarbergwerke AG, hatte ich die Möglichkeit, eine größere Anzahl ausgewählter Kohle- und Gesteinsproben aus dem Saarkarbon im oben genannten Laboratorium spektralanalytisch untersuchen zu lassen. Die quantitative Emissionsspektralanalyse wurde von Herrn Dipl.-Ing. J. PETERSEN durchgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, mich bei beiden Herren für das ausgezeichnete Datenmaterial, das die Grundlage dieser Arbeit bildet, herzlich zu bedanken.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. RICHTER, dem Direktor des Instituts für Geologie und Paläontologie der Freien Universität Berlin, möchte ich für die Erteilung des Dissertationsthemas und seine stetige fördernde Anteilnahme am Fortgang der Untersuchungen danken.

Herrn Dozent Dr. G. KNEUPER, dem Leiter der Geologischen Abteilung der Saarbergwerke AG, danke ich für die Anregung und geologische Betreuung dieser Arbeit.

Herr Dr. W. SÜSS (jetzt Bergbauforschung GmbH, Essen) stellte mir einige Ergebnisse seiner kohlenpetrographischen Untersuchungen im Flöz 1 der Grube Luisenthal zur Verfügung. Die Markscheidereien der Saargruben waren mir bei der Probennahme behilflich. Die Mitarbeiter der Geologischen Abteilung und des Chemischen Hauptlaboratoriums der Saarbergwerke AG unterstützten mich mit Rat und Tat. Allen gilt mein aufrichtiger Dank.

Ferner sei an dieser Stelle der Saarbergwerke AG und der Hohen Behörde der Montanunion gedankt, die die Durchführung der Arbeit durch die Bereitstellung finanzieller Mittel sowie der erforderlichen Geräte ermöglichten.

1. Einleitung

Der Spurenelementgehalt von Kohlen, oder genauer gesagt von Kohlenaschen, ist seit mehr als 50 Jahren Gegenstand systematischer Untersuchungen in allen Teilen der Welt. Anlaß hierfür war meist der lagerstättenkundliche Aspekt. Durch die Kenntnis von gelegentlich auftretenden hohen Konzentrationen seltener Elemente in Kohlenaschen entstand das Bestreben, diese technisch zu nutzen. Die ermittelten unterschiedlichen Spurenelementanhäufungen und -verteilungen veranlaßten jedoch auch immer wieder die Diskussion der paläogeographischen, faziellen, pflanzenökologischen und diagenetischen Einflußfaktoren ihrer Entstehung.

Die vorliegende Arbeit entstand als Ergänzung des umfangreichen geologischen und lagerstättenkundlichen Forschungsprogramms, das seit einigen Jahren von der Saarbergwerke AG durchgeführt wird.

Bei Beginn der Untersuchungen lagen lediglich die geochemischen Daten und deren Diskussion eines an der Bundesanstalt für Bodenforschung untersuchten Flözprofils aus Flöz 1 der Grube Luisenthal vor (OEHLSCHEGEL, 1965), sodaß eine umfassendere Bestandsaufnahme der Spurenelementführung der Flöze des Saarkarbons noch ausstand. An Hand eines statistisch gesicherten Probenmaterials, das unterschiedlich mächtigen Flözpartien der verschiedensten stratigraphischen und regionalen Bereiche des Saarkarbons entstammt, soll ein Überblick über Größenordnung, Verteilung und Vergesellschaftung der wichtigsten Spurenelemente in den Saarkarbonflözen gegeben werden.

2. Untersuchungsmethodik

2.1 Probennahme

In Flözprofil ändert sich der Spurenelementgehalt der Kohle vom Liegenden zum Hangenden ganz beträchtlich. Als geeignetste Methode der Probennahme für geochemische Untersuchungen hat sich deshalb die Entnahme sogenannter 'Flözsäulenproben' erwiesen. Hierbei wird aus dem Flöz vom Hangenden zum Liegenden eine lückenlose Folge von Kohlestücken mit einer schichtflächenparallelen Grundfläche von ca. $10 \times 10 \text{ cm}^2$ entnommen, die übertage oder bereits untertage in annähernd gleich mächtige Einzelproben unterteilt wird.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen erhob sich die Frage, bis zu welchem Grade eine feinstratigraphische Unterteilung der Flözsäulenproben geochemisch sinnvoll ist. Ausgehend von der Tatsache, daß die meisten im Abbau befindlichen Saarkarbonflöze von einigen bis mehreren Bergelagen untergliedert werden, wurde so verfahren, daß Berg- und Brandschieferlagen in jedem Falle als Einzelproben bemustert wurden. Die Aufteilung der Kohlepartien erfolgte bei den Säulenproben aus Flöz 1 der Grube Luisenthal nach den von JÜSS (1967) kohlenpetrographisch bearbeiteten Flöz-schnitten an Hand der Lithotypen- und Mikrolithotypenübersichten unter Berücksichtigung der beobachteten Sedimentationszyklen. Bei den übrigen Flözsäulenproben, für die keine kohlenpetrographischen Unterlagen vorhanden waren, wurde angestrebt, daß einheitliche Kohlepartien möglichst wenigstens dreigeteilt wurden und die Einzelprobe jeweils etwa zwischen 10 und 30 cm Flözmächtigkeit darstellte. Durch diese Maßnahme wird eine Beeinflussung der Kohle durch den liegenden und hangenden Schieferton am sichersten erfaßt.

Flözsäulenproben für Spurenelementuntersuchungen sollten

Zusammengestellt nach Unterlagen der Markscheidereien

Geologischer Querschnitt durch den Bereich der Saarbrücker Gruppe

	BWD WEST	BWD MITTE	BWD OST
STEFAN OTTWEILER Gruppe	Endorf Schwalbach Wahlschied Brangelsen Holzer Konglomerat		
Flammkohle	Georgette (B) Frieda (F) Frieda 3 (E Ubb) Frieda 1 (E D) Frieda 1 W (D) Erna 3 (C) Bertha (B) Berth		Ellert 3,30 m Bunt Josefa
Saarländische Schichten	Tonstein 1 2 x X Hektor 1 5 x 2 W		Kolonie 2 Heiligenwald Ob Heiligenwald Ubb Landweiler Hbb Alexander
Saarländische Schichten	Tonstein 2		Mietelitz
Saarländische Schichten	1 2 4 5 7 10 12 14 16 Ubb	1 2 3 5 6 7 8 10 a 12 13 13 Ubb 17 20	3 4/5 a 11 b Ubb 5 7 Thiemann Ubb Thiemann Ubb Braun Aster Blucher Lautzen Scharnhorst 19 22 22
Saarländische Schichten	Tonstein 3 21 Tonstein 4a Tonstein 4 Tonstein 5 Tonstein 6	10 a 13 13 Ubb 17 20	Thiemann Ubb Thiemann Ubb Braun Aster Blucher Lautzen Scharnhorst 19 22 22

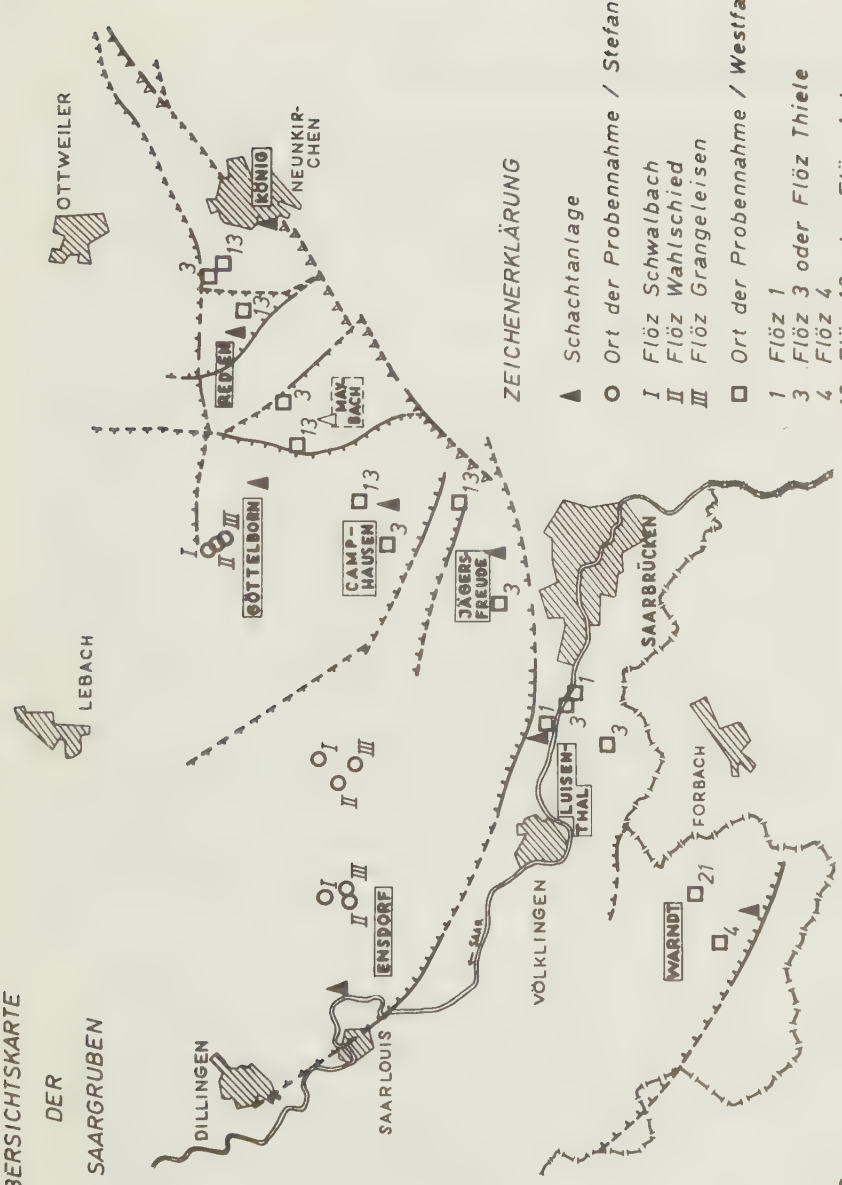
aus arbeitstechnischen Gründen und um Verunreinigungen auszuschließen, möglichst in frischen Untertageaufschlüssen genommen werden. Beim Blick auf die Übersicht der im Abbau stehenden Flöze des Saarkarbons von 1966 (Abb.1) ist festzustellen, daß in den einzelnen Gruben Flözfolgen unterschiedlicher stratigraphischer Niveaus abgebaut werden. Wie ebenfalls aus der Abbildung hervorgeht, sind Aufbau und Mächtigkeit der Flöze sehr verschieden.

Die Flözgleichstellung über das Aufschlußgebiet ist nach der freundlicher Mitteilung von Herrn Markscheider WEINGARDT (Bergingenieurschule Saarbrücken) für den Bereich der Sulzbacher Schichten (Westfal) und der Ottweiler Schichtengruppe (Stefan) nahezu abgeschlossen und gesichert.

Aus dem Bestreben, die Untersuchungen in möglichst definierten stratigraphischen Horizonten und nicht zu geringmächtigen Flözen durchzuführen, wurden die Westfalflöze der Kennziffern 494/495 (Flöz 1 der Grube Luisenthal), 475-482 (Flöz 4 der Grube Warndt, Flöz 3 der Gruben Luisenthal, Jägersfreude, Camphausen, Maybach und Flöz Thiele der Grube König), 390-393 (Flöz 13 der Gruben Jägersfreude, Camphausen, Maybach und Flöz Aster der Gruben Reden und König) und 380/381 (Flöz 21 der Grube Warndt) und die Stefanflöze Schwalbach, Wahlschied und Grangeleisen zur Probennahme herangezogen. Die Lage der Probennahmepunkte zeigt eine Übersichtskarte (Abb.2).

Der größte Teil der untersuchten Flözsäulenproben (16 von insgesamt 24) wurde in laufenden Streben genommen. Ein Teil (4 Iroben) stammt aus frisch aufgefahrenen Querschlägen; der Rest wurde in trockenen älteren berggrännischen Bauen genommen.

ÜBERSICHTSKARTE DER SAARGRUBEN



ZEICHENERKLÄRUNG

- ▲ Schachtanlage
- Ort der Probennahme / Stefan
- I Flöz Schwalbach
- II Flöz Wahlschied
- III Flöz Grangeleisen
- Ort der Probennahme / Westfal
- 1 Flöz 1
- 3 Flöz 3 oder Flöz Thiele
- 4 Flöz 4
- 13 Flöz 13 oder Flöz Aster
- 21 Flöz 21

Abb. 2

2.2 Frobenvorbereitung zur Analyse

Das Material der Einzelproben wurde mit dem Hammer vorzerkleinert und in einer elektrischen Mörsermühle mit Achatmahlsatz unter mehrfacher Viertelung und Absieben auf eine Korngröße $\leq 0,2$ mm gebracht. Durch dieses Verfahren war eine Verunreinigung der Froben durch Metallabrieb ausgeschlossen und die Gewähr für eine korrekte Durchschnittsbildung im verbleibenden Probengut gegeben.

Die Bestimmung der metallischen Neben- und Spurenelementgehalte von Kohlen erfolgt auf dem Wege über die Ermittlung der Gehalte der Kohlenaschen. Die meist sehr niedrigen Gehalte an anorganischen Komponenten und ihre feine Verteilung machen eine Anreicherung notwendig. Die Entfernung des organischen Materials durch den Oxydationsvorgang ist jedoch keineswegs eine ideale Methode der Aufbereitung. Beim Verbrennen oder Verglühen selbst kleinster Kohlemengen werden innerhalb der oxydierenden Substanz Temperaturen über 600° C erreicht. Für die wichtigsten in der Kohle auftretenden Mineralgruppen (Sulfide, Karbonate und Tonminerale) haben diese Temperaturen eine teilweise bis vollständige Zerstörung zur Folge. Darüber hinaus werden bereits einige Elemente wie Germanium, Molybdän, Blei und Zink als Halogenverbindungen oder auch als Sulfide und Oxide flüchtig und erleiden Gehaltsverluste.

Es verbleibt die Möglichkeit der thermischen Entfernung der organischen Substanz durch Entgasen und langsame Oxydation der Kohle im Temperaturbereich unterhalb der Temperatur der Selbstentzündung. Dieser Vorgang, der in der Literatur als niedrigtemperierte Veraschung oder bei weitgehender Erhaltung des Mineralbestandes als Entkohlung bezeichnet wird, ist allerdings wesentlich zeitraubender als die Veraschung der Kohle bei hohen Temperaturen.

Bei den Kohlen des Saarkarbons handelt es sich nach der in Europa gebräuchlichen Einteilung der Inkohlungsstadien um Flamm- und Gasflammkohlen, also um Anfangsstadien der Inkohlungsreihe der Steinkohlen. Auf Grund ihres hohen Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen neigen Steinkohlen niedriger Inkohlungsgrade schon bei Temperaturen um 300°C zur Selbstentzündung.

Bei der niedrigtemperierten Veraschung des Untersuchungsmaterials wurde deshalb wie folgt verfahren: Von jeder Probe wurden 10,00 g Substanz ausgewogen und als dünne Schicht in Porzellanschälchen verteilt. In einem Arbeitsgang wurden 10 bis 30 Proben - meist die gesamte Anzahl einer Flözsäule - vorbereitet und in einen Trockenschrank gebracht. Mit Hilfe des Trockenschanks wurde eine mindestens 60 Stunden dauernde Vorentkohlung bei ca. 250°C vorgenommen. Nach dieser Vorbehandlung war es möglich, die Proben im elektrischen Muffelofen bei $400^{\circ} - 450^{\circ}\text{C}$ ohne Selbstentzündung vollständig zu veraschen.

Die Sulfid- und Karbonatbeimengungen der durch die Behandlung im Trockenschrank um etwa 40 % reduzierten Kohle wurden bei der 24 Stunden dauernden Nachbehandlung im Muffelofen in Oxide überführt. Diese Homogenisierung des Veraschungsrückstandes war für die spätere Emissionsspektralanalyse erforderlich.

2.3 Emissionsspektralanalyse

Die quantitative Bestimmung der Elemente Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Pb, Zn, Co, Ni, Cu, Mo, Ge, V, Cr, Be, Ga, Ti erfolgte durch Herrn Dipl.-Ing. PETERSEN im Chemischen Hauptlaboratorium der Saarbergwerke AG unter den folgenden Aufnahme- und Auswertebedingungen ⁺:

Probenvorbereitung	Zusatz des Vergleichselementes W und eines Treiber-Puffer-Gemisches (Zuckerkohle + CsCl)
Elektroden	Graphit; Mittelzapfenelektrode (Ringsdorff RW 0050) als Träger; Elektrodenabstand 3 mm
Spektrograph	1,5 m Gitterspektrograph ARL, Modell 6200
Spaltbreite	0,04 mm
Filter	keine
Anregung	Multisource ARL; bogenähnliche Entladung (40 μ F, 50 Ω , 550 μ H); kein Vorfunkeln
Belichtungszeit	60 sec
Filmmaterial	Kodak SAL
Entwickler	Kodak D 19 b
Auswertung	Doppelprojektorenphotometer
Eichung	mittels synthetischer Oxidgemische (48 h getempert bei 400° C); in den Eichkurven wurde der Intensitätsquotient gegen den Logarithmus der Konzentrationswerte aufgetragen

⁺Näheres siehe bei PETERSEN, J.: Beitrag zur quantitativen Emissionsspektralanalyse von nichtleitenden, pulverförmigen Proben. - Diss. Saarbrücken 1968

3. Herkunft der Spurenelemente und ihr Transport ins Flöz

3.1 Allgemeines

Steinkohlenflöze sind fast stets in Flachmoorfazies entstandene Anhäufungen pflanzlicher Substanz, die eine Reihe chemischer und physikalischer Umwandlungsprozesse erfahren haben. Das ursprüngliche Pflanzenmaterial ist meist an Ort und Stelle entstanden. Für die Saarkarbonflöze, deren Bildungsraum ein schmales, langgestrecktes limnisches Becken darstellte, sind weiträumige Verfrachtungen größeren Ausmaßes mit Sicherheit auszuschließen.

Pflanzen nehmen während ihres Wachstums eine artspezifische Mindestmenge physiologisch notwendiger anorganischer Substanz aus dem Boden oder dem dort zirkulierenden Wasser auf und bauen sie in ihre Zellsubstanz ein. Bei hohem Angebot einzelner Elemente und sofern keine toxische Wirkung auf den Pflanzenkörper entsteht, kann das physiologisch notwendige Minimum weit überschritten werden. Die überschüssige Menge an aufgenommener anorganischer Substanz wird als Ballaststoff in die Pflanzenzellen eingelagert. Nach dem Absterben und der Sedimentation im wasserbedeckten Torfmoor beginnt die Zersetzung und Umwandlung der organogenen Bestandteile des Pflanzenkörpers unter starker bakterieller Beteiligung. Die anorganischen Komponenten werden von den Vorgängen dieser ersten 'biochemischen' Inkohlungsphase vermutlich relativ wenig betroffen.

Der Prozeß der Vertorfung bewirkt eine weitgehende Vergelung der Pflanzenrückstände. Es ist verständlich, daß man schon frühzeitig die Bedeutung der Elementsorbtion durch diese Gelsubstanzen erkannte und ihre Größenordnung abzuschätzen suchte. Es entstanden Begriffe wie 'Pflanzen'-, 'Eigen'- und 'Fremdasche' der Kohle, die eine zumindest gedankliche Untergliederung ihrer anorganischen Komponen-

ten ermöglichen sollten (LEUTWEIN & RÖSLER, 1956, S.106). Ohne näher auf die Definitionen dieser Begriffe einzugehen, soll hier nur daran erinnert werden, daß Anhäufungen vertorfender organischer Substanz sich als mechanische und geochemische Barrieren dem Stofftransport durch Oberflächenwässer entgegenstellen. Antransport und Ablagerung klastischer und gelöster Stoffe vollziehen sich ununterbrochen; es ändert sich lediglich die Intensität dieses kontinuierlichen Vorgangs und damit die Menge des zur Ablagerung gelangten Materials. WAGENER (1961) konnte in reinen Vitriniten ($d \leq 1,31 \text{ g cm}^{-3}$) Mazeral-Tonmineral-Verwachsungen im elektronenmikroskopischen Größenbereich nachweisen. Während der Diagenese ist der anorganische Stoffbestand durch die sich ändernden physikochemischen Bedingungen spezifischen Lösungs-, Migrations- und Fällungsreaktionen unterworfen.

Nach der Art ihres Transportes in den Sedimentationsraum Torfmoor werden im allgemeinen drei Hauptgruppen von anorganischem Material unterschieden:

1. eingeschwemmtes feinklastisches Material
2. in kolloidaler und echter Lösung zugeführte Verbindungen
3. durch den Wind transportiertes Material

Mit der Bedeckung des Torfmoores mit klastischen oder chemischen Sedimenten ist die Zufuhr anorganischer Verbindungen noch nicht abgeschlossen. Die Setzungsvorgänge bewirken zwar im organogenen, ab eines gewissen Reifestadiums als Weichbraunkohle zu bezeichnenden Sediment und seinem Nebengestein eine zunehmende Verringerung des Porenvolumens; durch den bevorzugt parallel zur Schichtung verlaufenden Kompaktionsstrom (v. ENGELHARDT, 1965) hält die Zirkulation von Lösungen zwischen Flöz und Nebengestein und damit die Migration und Fällung einer Reihe von Elementen jedoch noch über längere, von der Absenkungsgeschwindigkeit im Sedimentationsbecken abhängige Zeiträume

an. Erst durch die zunehmende Verfestigung der Humusgele im Hartbraunkohlestadium kommt der Stofftransport durch den aufsteigenden Kompaktionsstrom in den Porenräumen des organischen Materials langsam zum Erliegen. Es gelangen jetzt und in späteren Inkohlungsstadien in zunehmendem Maße die als Kluft- oder Schlechtenbestege bekannten Mineralablagerungen in das Flöz.

Mineral	Chemische Zusammensetzung	Härte	Häufigkeit	Entstehungsart
Topas	$\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4$	8	äußerst selten	unbestimmt
Zirkon	ZrSiO_4	$7\frac{1}{2}$	sehr selten	unbestimmt
Staurolith	$2\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$	$7-7\frac{1}{2}$	äußerst selten	unbestimmt
Turmalin	Borhaltiges Aluminosilikat	$7-7\frac{1}{2}$	äußerst selten	unbestimmt
Quarz	SiO_2	7	ziemlich selten	syngenetisch, epigenetisch
Granat	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}) (\text{AlFe})_2 \text{Si}_3\text{O}_{10}$	6-7	äußerst selten	unbestimmt
Epidot	$\text{Ca}_2(\text{AlFe})_2 \text{OH}(\text{SiO}_4)_2$	6-7	äußerst selten	unbestimmt
Rutil	TiO_2	$6-6\frac{1}{2}$	äußerst selten	unbestimmt
Pyrit	FeS_2	$6-6\frac{1}{2}$	häufig	syngenetisch, epigenetisch
Markasit	FeS_2	6	häufig	syngenetisch, epigenetisch
Melnikowit	FeS_2 -Gel	?	häufig	syngenetisch
Feldspat:				
Orthoklas	KAlSi_3O_8	6	äußerst selten	unbestimmt
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	6	äußerst selten	unbestimmt
Hämatit	Fe_2O_3	$5\frac{1}{2}-6$	selten — häufiger	epigenetisch
Magnetit	Fe_3O_4	$5\frac{1}{2}-6$	sehr selten	unbestimmt
Augit	$(\text{CaMg}) \text{Si}_2\text{O}_6$	$5\frac{1}{2}-6$	äußerst selten	unbestimmt
Hornblende		$5\frac{1}{2}-6$	äußerst selten	unbestimmt
Apatit	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	5	äußerst selten	unbestimmt
Cyanit	Al_2OSiO_4	$4\frac{1}{2}-7$	äußerst selten	unbestimmt
Zinkblende	ZnS	$4\frac{1}{2}-7$	ziemlich häufig	syngenetisch, epigenetisch
Magnetkies	FeS	$3\frac{1}{2}-4$	sehr selten	unbestimmt
Eisenspat	FeCO_3	$3\frac{1}{2}-4$	ziemlich häufig	syngenetisch, epigenetisch
Ankerit	$(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca}) \text{CO}_3$	$3\frac{1}{2}-4$	ziemlich häufig	syngenetisch, epigenetisch
Dolomit	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	$3\frac{1}{2}-4$	selten	syngenetisch, epigenetisch
Schwerspat	BaSO_4	$3-3\frac{1}{2}$	selten	epigenetisch
Kupferkies	CuFeS_2	$3-3\frac{1}{2}$	selten — häufiger	syngenetisch, epigenetisch
Kalkspat	CaCO_3	3	häufig	epigenetisch (syngenetisch ?)
Muskowit	$(\text{KAl}) (\text{OH}, \text{F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	2-3	sehr selten	unbestimmt
Biotit	$\text{K}(\text{MgFe})_2(\text{OH})_2 (\text{AlFe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$	2-3	sehr selten	unbestimmt
Bleiglanz	PbS	$2\frac{1}{2}$	selten — häufiger	syngenetisch, epigenetisch
Kaolin	$\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_5$	1	sehr häufig	syngenetisch

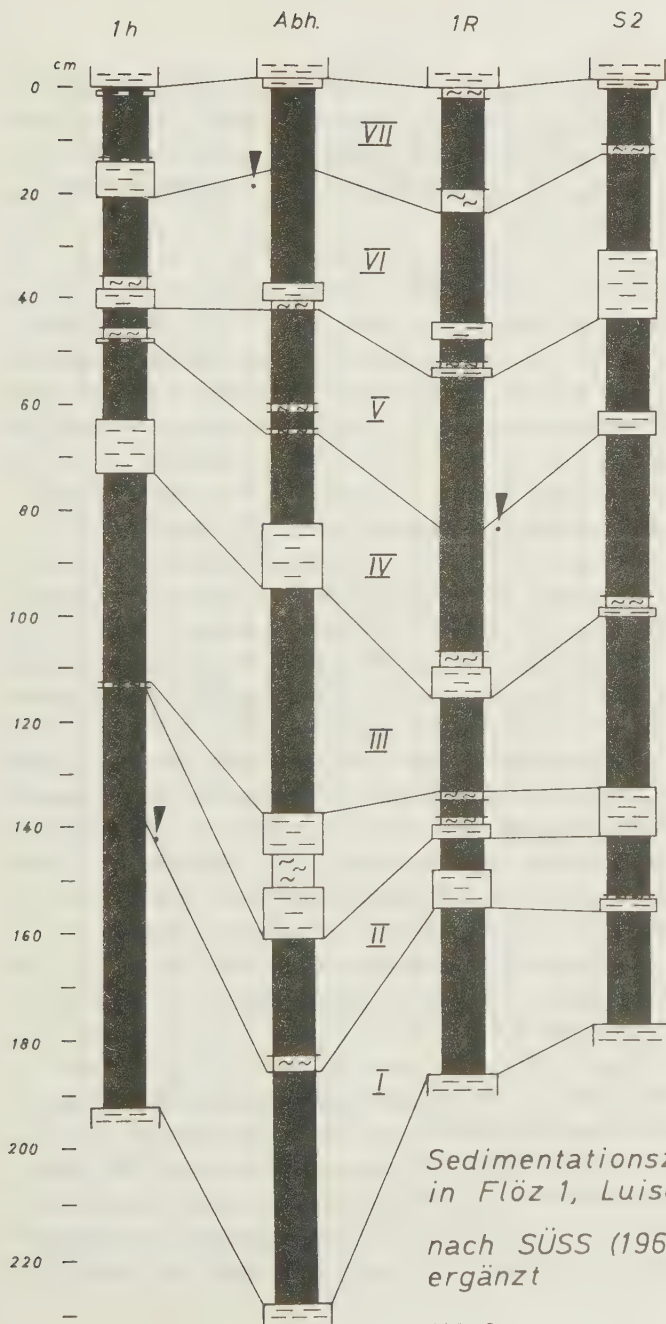
Tafel 1 Zusammenstellung der in der Kohle auftretenden Mineralien nach Härte, Häufigkeit und Entstehungsart
aus MACKOWSKY (1943)

3.2 Elementverteilung im Flözprofil am Beispiel von Flöz 1 der Grube Luisenthal

Die im Abbau stehenden Steinkohlenflöze des Saarkarbons werden im allgemeinen durch mehrere Berge- und Brandschieferlagen untergliedert. Gelegentlich können in denselben Flözen jedoch bei vermindelter Anzahl der Schiefertonlagen auch ungewöhnlich mächtige reine Kohlepartien beobachtet werden. Ein hierfür typisches Beispiel ist Flöz 1 im Abbaubereich der Grube Luisenthal (Abb.3).

Wie SÜSS (1967) durch kohlenpetrographische und feinstratigraphische Untersuchungen zeigen konnte, ist es möglich, Flöz 1 im Raume Luisenthal vertikal in sieben Zonen zu gliedern, die im Normalfalle durch klastische Sedimente voneinander getrennt sind. Stellenweise ist es durch Besonderheiten der paläogeographischen Entwicklung des Sedimentationsraumes nicht zur Ablagerung des trennenden Schiefertons oder Brandschiefers gekommen. Benachbarte Zonen gehen ohne Unterbrechung ineinander über und bilden auf diese Art und Weise die erwähnten ungewöhnlich mächtigen Reinkohlepartien. In drei von vier kohlenpetrographisch bearbeiteten Flözprofilen ist dieses Phänomen zu beobachten. Die detritusfreien Grenzbereiche zwischen den Zonen sind in Abb.3 durch Ausrufungszeichen hervorgehoben worden.

Durch die vorausgegangene Klärung der Grob- und Feinstruktur von Flöz 1 der Grube Luisenthal bot sich die Gelegenheit, geochemische Untersuchungen in einem Flöz durchzuführen, dessen wechselhafter Aufbau weitgehend bekannt war. Es interessierte hier insbesondere die Frage, wie sich die detritusfreien Übergangsbereiche zwischen zwei Flözzonen im geochemischen Profil abbilden würden. OEHLSCHEGEL (1965) hatte über Anreicherungen einzelner Elemente in einer asche-armen Partie von Flöz 1 der Grube Luisenthal berichtet.



Sedimentationszyklen
in Flöz 1, Luisenthal
nach SÜSS (1967),
ergänzt

Abb. 3

Die Probennahme erfolgte in Luisenthal zu einem Zeitpunkt, an dem - infolge des fortgeschrittenen Abbaues - lediglich noch die beiden Lokalitäten Abh. (das Abhauen in Flöz 1 zur 5. Sohle) und 1 R (der zeitweilig gestundete Streb 1 R) zugänglich waren.

Einzeluntersuchungen zur Neben- und Spurenelementverteilung im Flözprofil sind durch die große Variationsbreite der Gehalte selbst bei vergleichbarer Lage und gleichem Aschegehalt der Proben mit Vorsicht zu interpretieren. Erst bei der Betrachtung mehrerer Flözsäulendiagramme werden gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennbar. Aus Platzgründen ist in der vorliegenden Arbeit auf die zeichnerische Darstellung einer größeren Anzahl der untersuchten Flözprofile verzichtet worden. Die beiden Spezialprofile aus Flöz 1 sind jedoch in Fig.1 und 2 einschließlich der kohlenpetrographischen Aufnahme von JÜSS (1967) wiedergegeben. Die ermittelten Prozent- (%) bzw. Parts-per-million- (ppm = g/t) Gehalte der Einzelproben sind an den unterhalb der Säulendiagramme befindlichen Skalen ablesbar. Bei über den Skalenbereich hinausgehenden Gehaltswerten sind die entsprechenden Zahlenwerte in den Feldern der betreffenden Proben angegeben. Gehaltswerte unterhalb der Bestimmbarkeitsgrenze haben unterbrochene Begrenzungslinien. Schiefer- und Brandschieferproben mit Aschegehalten > 30 % Gew. sind schräg schraffiert, um den Flözaufbau klar hervortreten zu lassen. Die Zonengliederung des Flözes ist ferner durch ausgezogene und unterbrochene horizontale Linien hervorgehoben (vergl. Abb.3).

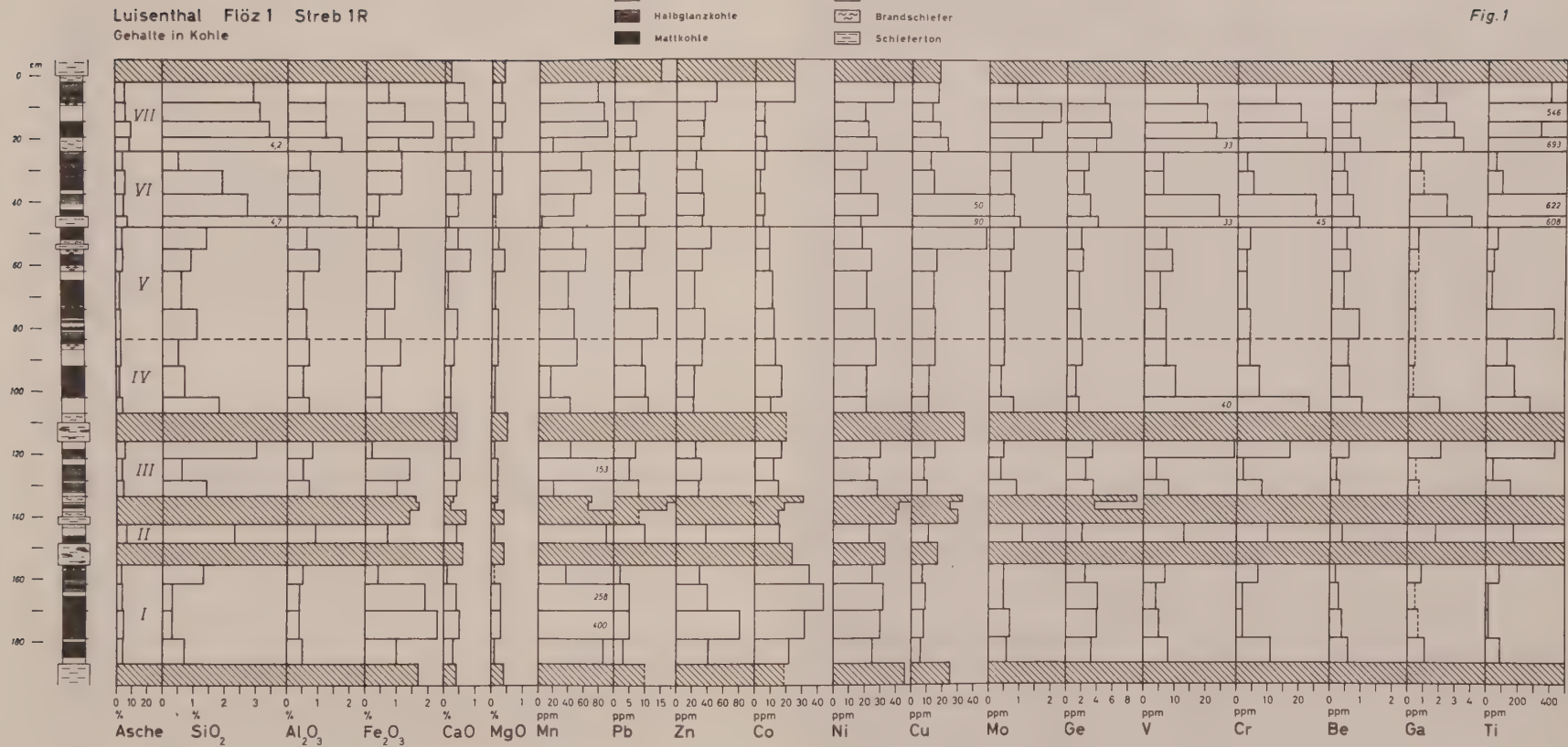
Aus der Literatur sind die immer wieder festgestellten erhöhten Gehalte einer Reihe von Spurenelementen in den oberen und unteren Teilen der Kohleflöze und in der Nachbarschaft der Bergelagen bekannt. Diese Konzentrationen sind nur zum Teil auf die oft zu beobachtende deutliche Erhöhung der Aschegehalte in den randlichen Flözpartien

zurückzuführen. Das Flöz als Anhäufung vorwiegend organischen Materials stellt im Kontakt mit dem klastischen Nebengestein einen an anorganischen Verbindungen unterbelieferten Bereich dar. Solange die Zirkulation von Porenwasser zwischen organischem und anorganischem Material anhält, wirkt sich das Konzentrationsgefälle dahingehend aus, daß anorganische Verbindungen und Metallionen in wässriger Lösung in das Flöz hineinwandern. Wie weit die gelösten anorganischen Komponenten gelangen bzw. wo sie im Flöz zum Absatz kommen, hängt von ihrer spezifischen Migrationsfähigkeit unter den chemischen und physikalischen Bedingungen des Flözmilieus ab.

In den Diagrammen der beiden Säulenproben aus Flöz 1 der Grube Luisenthal (Fig.1 und 2) sowie in den übrigen untersuchten Flözprofilen sind erhöhte Gehalte in den randlichen Flözpartien bei fast allen Elementen in mehr oder weniger großem Ausmaß festzustellen. Ausnahmen bilden lediglich Kalzium, Magnesium, Eisen und Mangan, deren hohe und höchste Gehalte in den mittleren Flözbereichen sich deutlich von den niedrigeren Gehalten in den liegenden und hangenden Flözpartien abheben. Eine weitere Gruppe von Elementen ist bei der vergleichenden Betrachtung der Flözprofile zu erkennen; diese zeigt zwar erhöhte Gehalte in den randlichen Flözpartien, weist jedoch häufig auch hohe Werte in vom Nebengestein entfernt gelegenen Bereichen auf. Zu dieser Gruppe gehören insbesondere Kobalt und Blei, ferner Zink, Nickel, Kupfer, Molybdän und Germanium. Die detritusfreien oder - unter Berücksichtigung der geochemischen Profile - genauer gesagt detritusarmen Übergangsbereiche zwischen den Flözzonen, wie sie Fig.1 zwischen den Zonen IV, V, VI und VII und Fig.2 zwischen den Zonen VI und VII zeigt, erlauben weitere Rückschlüsse auf das geochemische Verhalten der metallischen Neben- und Spurenelemente im Flözmilieu. Die Proben aus diesen Grenzbereichen führen bei durchschnittlichen Aschegehalten von 3 -

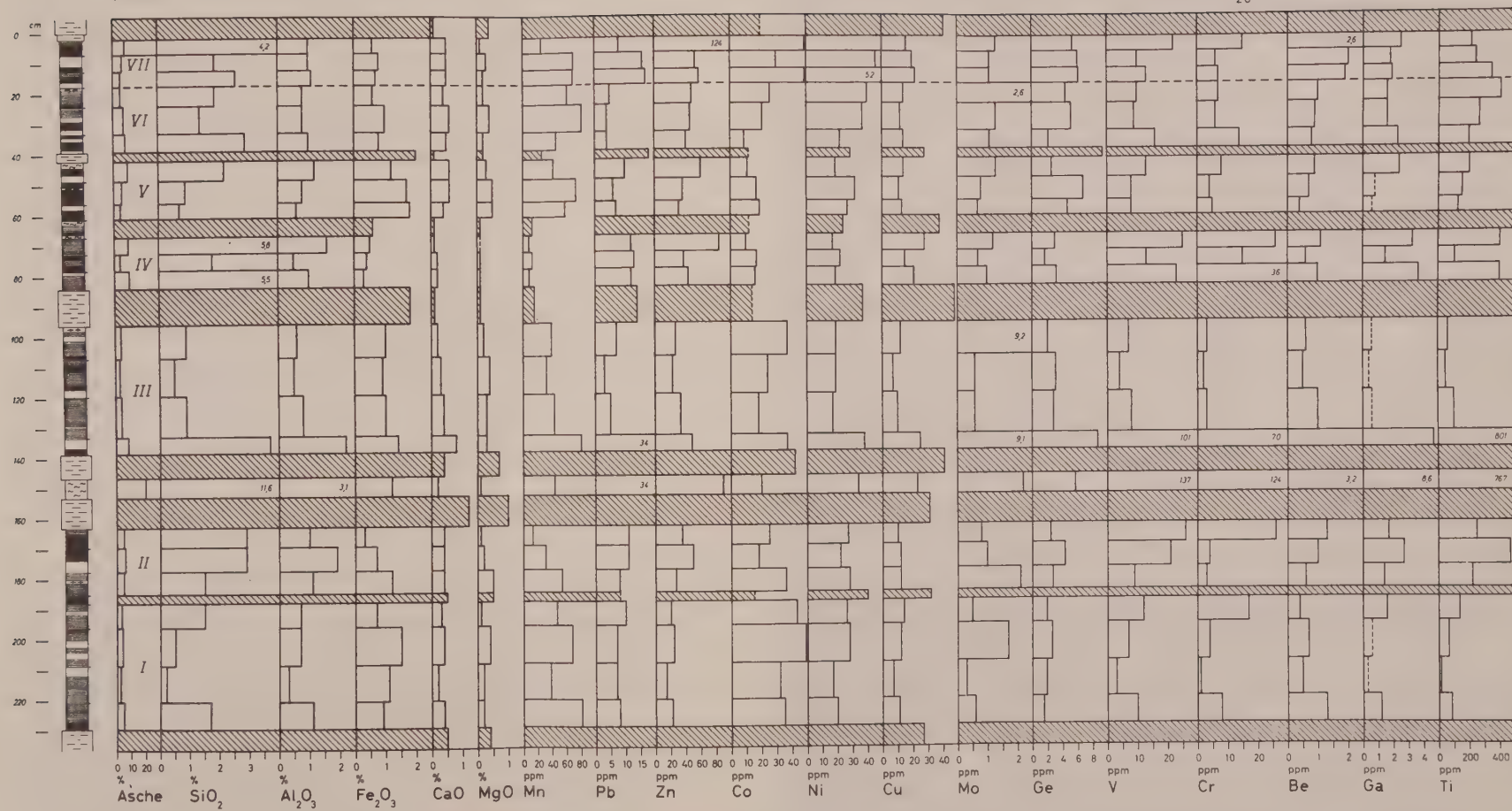
9 % wesentlich höhere Gehalte an Silizium, Aluminium, Titan, Vanadium, Chrom, Gallium, Beryllium, Kupfer und meist auch an Germanium, Molybdän und Nickel als Proben aus der Mitte der Flöz zonen. Das Untersuchungsergebnis erlaubt Aussagen sowohl über die syn- als auch über die epigene tischen Vorgänge. Die Überflutung des Karbonmoors, die auf weiten Flächen feinklastische Sedimente zur Ablagerung brachte, bewirkte in den nicht vom Tonschlamm bedeckten Gebieten, in denen die Anhäufung organischen Materials eventuell sogar ohne nennenswerte Unterbrechung weiterging, eine verstärkte Zufuhr anorganischer Verbindungen in feinst-disperser Form oder in echter und kolloidaler Lösung. Die anorganischen Verbindungen - für einige Spurenelemente wie Kupfer, Zink und Nickel sind auch stabile und unlösliche organo-metallische Komplexe zu vermuten - wurden horizontartig in die Torfmasse eingelagert. In weiteren Verlauf der Flözgenese und -diagenese bis zum derzeitigen Inkohlungsstadium scheint eine wesentliche Einflußnahme auf die erwähnten Elemente in diesen Flözbereichen in Form einer Stoffabfuhr nicht mehr erfolgt zu sein.

Fig. 1



Gehalte in Kohle

- 20 -



3.3 Elementgehalte des Nebengesteins von Westfal- und Stefankohle

Wie aus den vorhergehenden Ausführungen hervorgeht, sind die angrenzenden oder als Bergelagen eingeschalteten meist feinklastischen Sedimente auf verschiedenste Art und Weise die Lieferanten der Spurenelementgehalte der Kohleflöze. Ihre Gehalte an Spurenelementen sind aus diesem Grunde und da sie neben den mineralogisch-petrographischen Daten ein weiteres charakteristisches Merkmal darstellen, von großem Interesse.

Durch die Bemusterung des hangenden und liegenden Nebengesteins und der Bergelagen bei der Gewinnung der Flözsäulenproben gelangten etwa 100 Gesteinsproben (Schiefer-ton) zur Analyse. Als Gestein wird hier der Teil des Probenmaterials bezeichnet, der nach dem Veraschungsprozeß einen Gewichtsverlust < 40 % aufwies. Nach SCHULZE (1932) ist der Übergangsbereich Kohle/Gestein, der vom Gesteinstyp 'Brandschiefer' eingenommen wird, durch eine Variationsbreite im Aschegehalt von 30 - 50 % Gew. gekennzeichnet.

Zum Nebengestein der Kohle sind ferner die im untersuchten Probenmaterial nur in den Stefanflözen auftretenden sogenannten 'Kaolin-Kohlentonsteine' oder 'Leittonsteine' zu rechnen. Bezüglich der Genese dieser kaolinitreichen sedimentären Bildungen stehen einander zwei Deutungen gegenüber, und eine entgültige Klärung der Entstehung ist noch nicht erfolgt. Die Leittonsteine werden von einem Teil der Bearbeiter als Umwandlungsprodukte saurer vulkanischer Aschen durch das Moormilieu betrachtet, während andere Autoren kaolinitreiche feinklastische Sedimente als Ausgangsmaterial anführen (Näheres bei BURGER (1966), HARTLIEB (1960), SCHÜLLER & HOEHNE (1956), STÖFFLER (1963)). Im ersten Falle wird der charakteristische, von normalen

Tonsedimenten abweichende Mineralbestand der Kaolin-Kohlentonsteine durch ein unterschiedliches Ausgangsmaterial erklärt. Die zweite Deutung führt zur Annahme zeitweilig herrschender besonderer geochemischer Bedingungen außerhalb des Moores, die eine tiefgreifende Umwandlung der zur Ablagerung gelangenden feinklastischen Sedimente bewirkten. Im Rahmen dieser Untersuchungen ist es nicht möglich, Entscheidendes zur Klärung der offenen Fragen beizutragen. Es soll jedoch bei der Interpretation der geochemischen Daten und Befunde Stellung zu den bisher erarbeiteten Vorstellungen über das Kaolin-Kohlentonsteinproblem genommen werden.

In Tabelle 1 sind Durchschnittswerte von 64 Westfal- und 39 Stefan-Schiefertonproben sowie 15 Proben aus Leittonsteinen des Stefan einander gegenübergestellt. Zu den Durchschnittsbildungen ist zu bemerken, daß Proben, deren Gehalte unter der Nachweisgrenze liegen, mit der Hälfte des durch die Nachweisgrenze gegebenen Wertes in die Bildung des arithmetischen Mittels einbezogen wurden, wenn der Anteil der nicht exakt zu ermittelnden Gehalte nicht zu groß war, die Nachweisgrenze sich also im Bereich der niedrigsten auftretenden Gehalte befand. In einigen Fällen mußte jedoch auch bei Durchschnittswerten die Angabe 'kleiner als' gemacht werden. Die durch die Einbeziehung halbielter Grenzwerte sich ergebenden Unsicherheiten der Aussage mußten in Kauf genommen werden und haben sich bei der Auswertung der Mittelwerte im allgemeinen nicht allzu störend ausgewirkt.

Beim Vergleich der Daten von Westfal- und Stefan-Schieferton (Tabelle 1) ist festzustellen, daß signifikante Unterschiede nur bei Mangan und Blei auftreten. Das Stefan-Probenmaterial zeigt hier die höheren Gehalte. Über die Größenordnung der Zinkgehalte, die durch die häufige geochemische Vergesellschaftung von Zink und Blei von be-

Tabelle 1 Elementgehalte des Nebengesteins (Mittelwerte)

	<u>Schiefertone</u>		<u>Leittonsteine</u>	
	Westfal	Stefan	Stefan	
SiO ₂	45,8 %	46,5 %	36,1 %	
Al ₂ O ₃	10,2 "	9,3 "	21,3 "	
Fe ₂ O ₃	5,6 "	7,6 "	2,4 "	
CaO	0,53 "	0,65 "	0,65 "	
MgO	0,58 "	0,60 "	0,26 "	
Mn	183 ppm	318 ppm	76 ppm	
Pb	18 "	60 "	59 "	
Zn	<300 "	<300 "	<300 "	
Co	23 "	22 "	<20 "	
Ni	56 "	55 "	<29 "	
Cu	49 "	62 "	38 "	
Mo	5,1 "	4,6 "	<5,9 "	
Ge	30,3 "	27,5 "	30,6 "	
V	157 "	135 "	64 "	
Cr	121 "	95 "	21 "	
Be	4,8 "	2,1 "	3,0 "	
Ga	20,2 "	17,8 "	16,4 "	
Ti	3012 "	2838 "	1886 "	

sonderen Interesse wären, kann leider nichts ausgesagt werden, da die Bestimmbarkeitsgrenze für Zink beim angewandten Analysenverfahren schon bei ca. 300 ppm erreicht ist. Bei dem relativ geringen Umfang der Stichproben ist für die übrigen Elemente nur die Angabe vermutlich vorliegenden Tendenzen möglich. Beim Westfal-Probenmaterial scheinen insbesondere Aluminium, Vanadium, Chrom und Beryllium in höheren Gehalten vorzuliegen, während die Stefan-Schiefertone die höheren Eisengehalte zu führen scheinen.

Nach heutiger Auffassung (KNEUPER, 1964) stammt das klastische Material der Westfalsedimente aus dem Rheinischen Schiefergebirge, während das Material der Stefansedimente zu einem erheblichen Teil auch von dem überwiegend kristallinen südlichen Randgebirge abgeleitet werden muß. MARKWICH (1968) kam bei mineralogisch-petrographischen Untersuchungen an feinklastischen Sedimenten des Saarkarbons zu dem Ergebnis, daß am Detritus der Stefan-Schiefertone der Einfluß des südöstlichen Randgebirges nicht zu erkennen ist. Läßt man die eindeutig unterschiedlichen Mangan- und Bleigenalte unberücksichtigt, so muß man beim Vergleich der aufgeführten Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte zum gleichen Ergebnis kommen. Es ist aber andererseits auch vorstellbar, daß die Gehaltsunterschiede einer Reihe von Spurenelementen neben Blei und Mangan von einer Größenordnung sind, die es nicht erlaubt, die Unterschiede anhand der vorliegenden Probenzahl und bei der gegebenen Analysengenauigkeit exakt zu ermitteln.

Die Durchschnittswerte der Spurenelementgehalte der Kaolin-Kohlentonsteine lassen interessante Tendenzen erkennen, sind jedoch mit besonderer Vorsicht zu deuten, da hier lediglich 15 Proben zur Analyse kamen. Um einen Überblick über das Datenmaterial zu vermitteln, sind die Einzelwerte in Tabelle 2 wiedergegeben. Am auffälligsten ist die starke Verarmung der Leittonsteine an Kobalt, Nickel, Chrom, Vanadium, Eisen und Mangan im Vergleich mit den Schiefertönen. Geringfügigere Verarmungen scheinen bei Kupfer, Gallium und Titan vorzuliegen. Über Molybdän und Zink sind keine Aussagen möglich, da sämtliche Gehaltswerte der Gesteinsaschen unter die bei ca. 7 ppm bzw. 300 ppm liegenden Bestimmbarkeitsgrenzen fallen. In nahezu der gleichen Größenordnung wie bei den Stefan-Schiefertönen bewegen sich die Gehalte an Blei, Germanium und Beryllium.

Insbesondere das zuletzt genannte Untersuchungsergebnis

Probe Nr.	cm	% Asche	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% CaO	% MgO	ppm Mn	ppm Pb	ppm Zn
3	0,5	83,49	33,3	20,1	0,9	0,64	0,23	35	12	< 268
7	3	88,63	34,1	20,5	1,0	0,35	0,11	24	29	< 285
8	4	82,28	37,0	22,3	3,8	0,30	0,24	39	19	< 264
9	2	91,72	41,3	21,8	0,9	0,38	0,16	35	21	< 294
8	1	87,49	43,7	29,0	4,1	0,94	0,45	138	46	< 281
10	1	65,87	32,6	16,2	3,2	0,25	0,30	121	29	< 211
12	2	89,31	38,6	23,9	0,8	0,28	0,08	18	20	< 287
15	3	89,49	38,7	21,7	0,8	0,66	0,20	52	25	< 287
10	3	80,30	38,5	25,1	3,7	0,98	0,12	20	125	< 258
15	1	78,64	38,9	26,5	7,9	0,99	0,33	50	279	< 252
17	2	93,60	42,1	24,5	4,6	0,34	0,37	101	13	< 300
3	2	64,11	21,0	12,1	0,6	2,31	0,58	329	104	< 206
8	3	89,87	43,4	23,8	1,0	0,44	0,30	67	13	< 288
10	4	45,59	22,6	10,9	0,5	0,22	0,17	36	85	< 146

Tabelle 2
Analysendaten von 15 Proben der Kaolin-Kohlentonsteine des Stefan
(1. Teil)

Probe Nr.	ppm Co	ppm Ni	ppm Cu	ppm Mo	ppm Ge	ppm V	ppm Cr	ppm Be	ppm Ga	ppm Ti
3	< 18	< 26	< 13	< 6,1	43,0	58	24	< 3,0	14,9	1427
7	< 19	< 27	< 14	< 6,5	28,4	50	< 19	< 3,2	15,3	1329
8	< 18	< 26	< 13	< 6,0	38,9	49	< 17	< 3,0	17,2	1184
9	< 20	< 28	56	< 6,7	31,3	51	< 19	< 3,3	16,4	1375
8	< 19	33	99	< 6,4	64,6	82	< 18	< 3,1	22,8	1783
10	< 14	< 20	< 11	< 4,8	11,0	37	15	< 2,4	11,3	1718
12	< 20	< 28	< 14	< 6,5	6,9	< 45	< 19	< 3,2	< 15,3	1232
15	< 20	< 28	< 14	< 6,5	12,4	63	< 19	< 3,2	15,3	1878
10	< 18	< 25	27	< 5,9	31,3	68	< 17	3,0	19,1	1315
15	< 17	25	14	< 5,7	38,8	97	< 17	3,5	22,9	5893
17	41	78	22	< 6,8	54,1	134	151	7,4	26,1	3170
3	16	< 20	71	< 4,7	14,3	60	< 13	11,1	11,1	846
8	< 20	< 28	102	< 6,6	33,2	103	< 19	< 3,2	17,4	1212
10	14	< 14	95	< 3,3	20,6	26	12	2,6	11,5	2036

Analysendaten von 15 Proben der Kaolin-Kohlentonsteine des Stefan

Tabell 2
(2. Teil)

läßt Zweifel an der Hypothese der Leittonsteinentstehung aus vulkanischen Ascheablagerungen aufkommen durch die Überlegung, daß unterschiedliches Ausgangsmaterial wohl kaum zufällig zu gleichen, bei Blei und Germanium sogar relativ hohen Gehalten führen dürfte. Aber auch der Vergleich der Elementdurchschnittsgehalte der Leittonsteine mit denen saurer Vulkanite und ihren Ascheablagerungen spricht bei einigen Spurenelementen gegen die Tonsteinbildung aus tuffitischem Material. Nach WEDEFOHL (1956 bzw. 1962) enthalten Rhyolithe und Obsidiane wie ihre sauren Tiefengesteinsäquivalente im Mittel 20 ppm Blei und 8 ppm Kupfer bei einem am häufigsten auftretenden Gehalt von 7 bzw. 3 ppm. Der durchschnittliche Germaniumgehalt von Rhyolithen und Graniten liegt nach WARDANI (1958) zwischen 1,0 und 1,1 ppm. Für Rhyolithtuffe in den USA geben STAATZ & GRIFFITHS (1961) ein Mittel von 5,0 ppm Beryllium an, was mit dem Beryllium-Clarke von 6 ppm für die sauren Effusivgesteine der UdSSR nach BEUS (1966) recht gut übereinstimmt. Die hohen Germanium-, Kupfer- und Bleigehalte der untersuchten Kaolin-Kohlentonsteinproben sowie ihr mäßiger Berylliumgehalt sind unübersehbare Indizien gegen die Hypothese der Leittonsteinbildung aus vulkanischen Ascheablagerungen und weisen andererseits darauf hin, daß das Ausgangsmaterial der Stefan-Leittonsteine in normalen feinklastischen Sedimenten zu suchen ist. Die eingangs erwähnten Spurenelementverarmungen lassen sich zwanglos durch den intensiven Umwandlungsprozeß, den die Kaolin-Kohlentonstein-Genese in jedem Falle darstellt, erklären.

4. Elementgehalte der untersuchten Kohlenaschen und Kohlen

4.1 Kohlenasche - ein Anreicherungsprodukt

Der Veraschungsprozeß bewirkt die Zerstörung zahlreicher meist organischer Verbindungen (vergl. Kap. 1.1), deren Bestandteile - zum Teil durch die erfolgende Oxydation - flüchtig werden. Gesteins- und besonders Kohlenaschen stellen Konzentrate der nichtflüchtigen anorganischen Bestandteile des natürlichen Ausgangsgesteins dar, die vor allem für die in geringen Mengen enthaltenen Bestandteile (Spurenelemente) um so höher sind, je geringer die Aschegehalte sind und umgekehrt.

Die Umrechnung von Elementgehalten der veraschten Proben in Gehalte des Ausgangsgesteins erfolgt nach der Formel:

$$g = \frac{y \cdot x}{100}$$

x Aschegehalt der Probe (%)

y Elementgehalt ihrer Asche (% oder ppm)

g Elementgehalt des Ausgangsgesteins (% bzw. ppm)

Diese Gleichung stellt im rechtwinkligen Koordinatensystem unter der Voraussetzung eines konstanten g-Wertes und variabler x- und y-Werte eine Hyperbel dar, die bei x = 100 % und y = g ppm beginnend sich asymptotisch der y-Achse nähert (Abb.4). Das bedeutet, das insbesondere die in Spuren im organischen Ausgangsmaterial enthaltenen Beimengungen erheblich angereichert werden können, wenn der Gesamtgehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen - d.h. der Aschegehalt - ausreichend niedrig ist.

Asche ist also ein Anreicherungsprodukt unterschiedlichsten Anreicherungsgrades, dessen Elementgehalte für geochemische Aussagen nur bedingt geeignet sind.

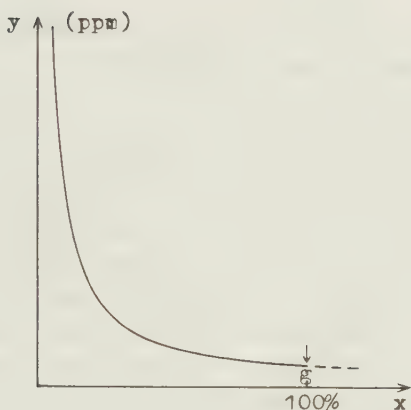


Abb. 4

Von einigen Autoren (LEUTWEIN & RÖSLER (1956), STADNICHENKO, ZUBOVIC & SHEFFEY (1961), OEHLSCHEGEL (1964) u.a.) wurde durch die wiederholte Feststellung stark erhöhter Gehalte der Elemente Be, Ge, Ga, Cu, V, Cr, Co, Ni u.a. in Aschen ascheärmer Kohlen der Begriff der 'Bindung' der Spurenelemente an die organische Substanz eingeführt bzw. übernommen. Diese Formulierung ist auf alle Fälle irreführend, denn eine Bindung im chemischen Sinne (organometallische Komplexe) ist durch diese Beobachtung nicht bewiesen und durch die Metamorphose der organischen Substanz bei der Inkohlung eher unwahrscheinlich als zu vermuten. Daß bei der Untersuchung eines größeren Probenmaterials in einigen oder mehreren Veraschungsrückständen ascheärmer Einzelproben für jedes Element erstaunlich hohe Anreicherungen festzustellen sind, ist durch die vorhergehenden Ausführungen verständlich. Es sollte also an Stelle des zweideutigen Begriffs 'Bindungscharakter' der Spurenelemente der Kohle besser der in der Geochemie gebräuchliche Begriff 'Migrationsfähigkeit' der Elemente im organogenen Sediment Kohle benutzt werden, denn diese Eigenschaft bewirkt schließlich die mehr oder weniger aus-

geprägte Verteilung der Elemente über das gesamte Flöz einschließlich seiner aschearmen Bereiche.

Angaben der Elementgehalte in Kohlenaschen (die sich übrigens stets auf lufttrockene Asche beziehen sollten, um im internationalen Rahmen vergleichbar zu bleiben) sind vor allem für den Aufbereitungstechniker unter dem Aspekt der technischen Gewinnung gewisser Elemente von Interesse. Es darf bei der Feststellung beachtlicher Gehalte an Germanium, Gallium und anderen seltenen und gefragten Elementen in gewissen Kohlenaschen jedoch nicht übersehen werden, daß diese Konzentrationen im wesentlichen durch den oben beschriebenen Anreicherungseffekt der Veraschung entstehen und deshalb fast nur in den Rückständen aschearmer Kohlen vorliegen. Die anfallende Menge an hochangereicherte Asche ist deshalb gering im Vergleich mit der Masse der übrigen Veraschungsrückstände. Diese Tatsache muß bei der Berechnung des Elementgehalts einer aus Einzelproben zusammengesetzten Gesamtasche durch die Bildung des gewichteten Mittelwertes (w) berücksichtigt werden. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$w = \frac{y_1 x_1 + y_2 x_2 + \dots + y_n x_n}{x_1 + x_2 + \dots + x_n} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i x_i}{\sum_{i=1}^n x_i}$$

In Tabelle 3 sind gewichtete Mittelwerte der Elementgehalte verschiedener Aschen von Westfal- und Stefankohle aufgeführt. Es wurde eine Aufteilung des als Kohle (Aschegehalt < 30 % Gew.) bezeichneten Teils des Probenmaterials in Gruppen mit Aschegehalten 1.) < 30 %, 2.) < 25 %, 3.) < 20 %, 4.) < 15 %, 5.) < 10 %, 6.) < 5 % vorgenommen, um die Größenordnung der Gehalte in Asche für die verschiedensten Aufbereitungsgrade der Kohle angenähert aufzuzeigen. Insgesamt umfassen die beiden Gruppen Westfal- und Stefan-

Gehalte in Kohlensasse

Oxyd- und Elementgeh.	Aschegehalt der Proben					Aschegehalt der Proben				
	<10%	<25%	<20%	<15%	<10%	<10%	<25%	<20%	<15%	<10%
SiO ₂ (%)	39,6	38,9	36,9	36,9	35,5	26,9	37,3	36,6	36,5	35,1
Al ₂ O ₃ "	14,7	14,7	15,2	14,8	15,0	14,1	12,6	12,4	12,7	12,4
Fe ₂ O ₃ "	19,5	20,0	21,5	21,2	22,5	29,9	26,0	26,5	26,3	27,5
CaO "	5,77	5,95	6,57	7,02	7,67	9,99	8,34	8,66	8,68	9,49
MgO "	2,75	2,85	3,12	3,32	3,63	5,40	2,66	2,83	2,92	3,33
Mn (ppm)	1679	1744	1960	2014	2141	3242	3524	3894	4107	4978
Pb "	292	301	330	351	375	484	1381	1507	1619	1912
Zn "	705	729	805	799	862	1005	1033	1116	1202	1381
Co "	240	247	280	302	339	487	69	71	75	80
Ni "	340	346	375	392	413	510	147	150	151	148
Cu "	244	250	268	260	278	282	199	198	206	215
Mo "	18,4	18,9	20,3	20,7	22,3	25,3	31,8	32,9	33,2	33,6
Ge "	54,3	55,5	60,9	64,0	66,5	78,3	93,4	96,4	97,9	107,6
V "	250	247	242	245	241	194	188	176	176	167
Cr "	202	196	189	186	180	133	127	131	135	136
Be "	9,8	9,9	10,4	10,7	11,2	13,2	9,2	9,1	9,6	9,5
Ga "	27,9	27,6	27,8	28,1	26,5	20,8	25,2	24,7	25,0	25,2
Ti "	3854	3791	3952	3925	3612	2621	2931	2973	3063	2955

Tabelle 3

Gewichtete Mittelwerte der Elementgehalte von Kohlensassen, die bei einer Fraktionierung des untersuchten Probenmaterials nach dem Aschegehalt der Proben (<10 %, <25 %, <20 % usw.) anfallen.

kohle 198 bzw. 112 Einzelproben. Da das Stefan-Probenmaterial lediglich eine Einzelprobe mit einem Aschegehalt unter 5 % Gew. aufweist, ist die Angabe sinnvoller Mittelwerte der Elementgehalte in Kohlenasche für die Gruppe 'Stefankohle, Aschegehalt der Proben < 5 %' nicht möglich. Die Berechnung der gewichteten Mittelwerte - wie die der noch folgenden statistischen Parameter und Größen - erfolgte mit Hilfe einer elektronischen Rechananlage Z 23 der Firma Z U S E KG.

Zur besseren Veranschaulichung sind die Ergebnisse der Mittelwertbildung ferner in Abb. 5 graphisch dargestellt. Die im Koordinatensystem durch die gewählten Aschegehaltgrenzwerte (< 30 %, < 25 % usw.) gegebenen Punkte wurden gradlinig verbunden. Die auf diese Weise konstruierten Kurven geben in guter Annäherung den Kurvenverlauf bei einer kontinuierlichen Verringerung des Aschegehaltgrenzwertes wieder und zeigen deutlich unterschiedliche Tendenzen bei den einzelnen Elementen. Als auffälligster Unterschied ist beim Vergleich der Kurven das Ansteigen oder Abfallen der Elementgehalte mit kleiner werdendem Aschegehaltgrenzwert zu verzeichnen. Nach diesem Kriterium formieren sich die analysierten Elemente in zwei Gruppen. Im Bereich der Rückstände ascheärmer Kohlen ist für Silizium, Aluminium, Titan, Gallium, Vanadium und Chrom eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Gehaltsabnahme festzustellen, während die Elemente Kalzium, Magnesium, Eisen, Mangan, Blei, Zink, Kobalt, Nickel, Molybdän, Germanium, Kupfer und Beryllium im Bereich der niedrigen Aschegehalte schwache bis starke Anreicherungen erfahren.

Die 18 Kurvenbilder können jedoch auch als abgewandelte Stadien eines innerhalb gewisser Grenzen variablen Kurvenverlaufs aufgefaßt werden, wobei Silizium und Titan das Stadium des extremsten Kurvenabfalls in Richtung auf die niedrigsten Aschegehaltswerte darstellen. Kobalt, Magne-

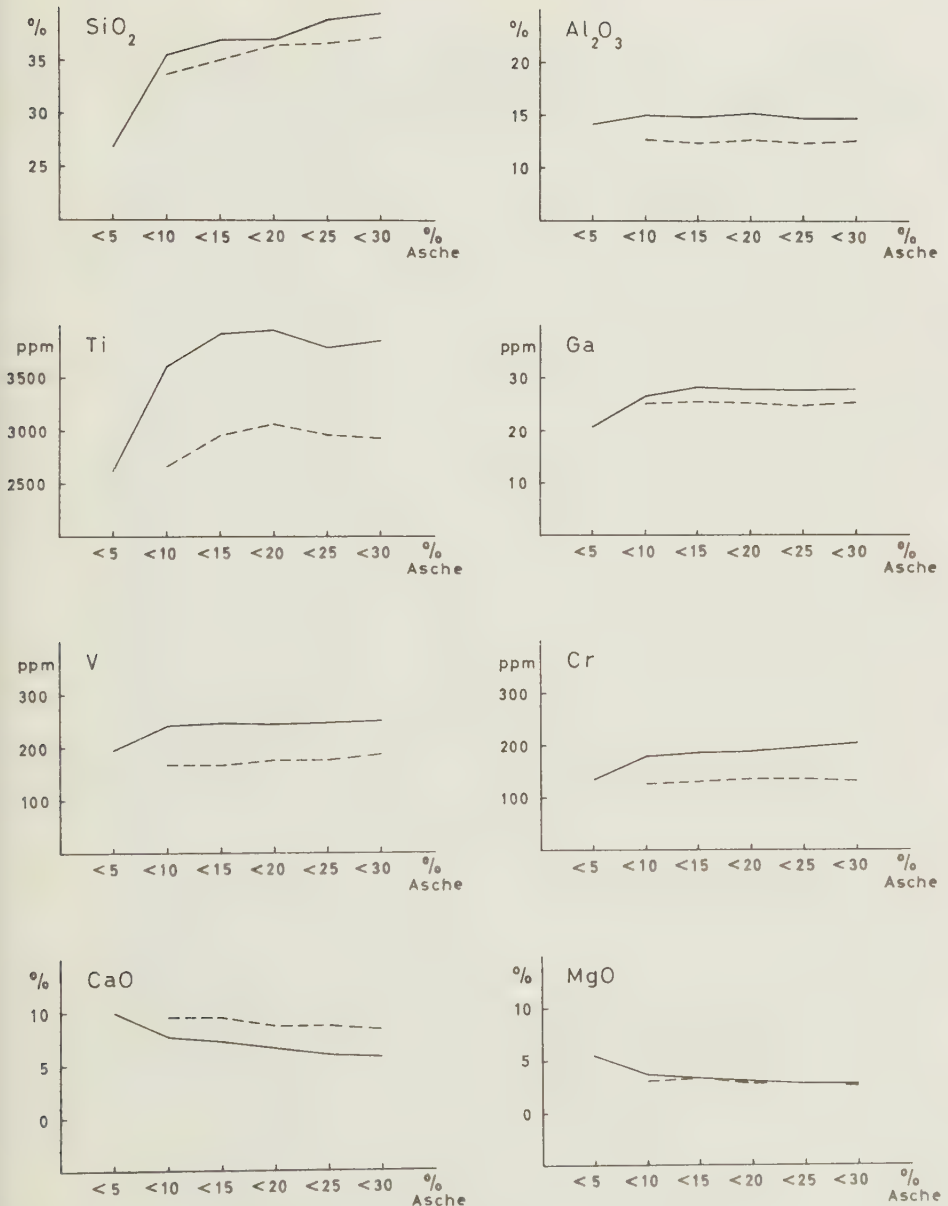


Abb. 5 Gewichtete Mittelwerte der Elementgehalte von
(1. Teil) Kohlenaschen des untersuchten Probenmaterials
— WESTFAL --- STEFAN

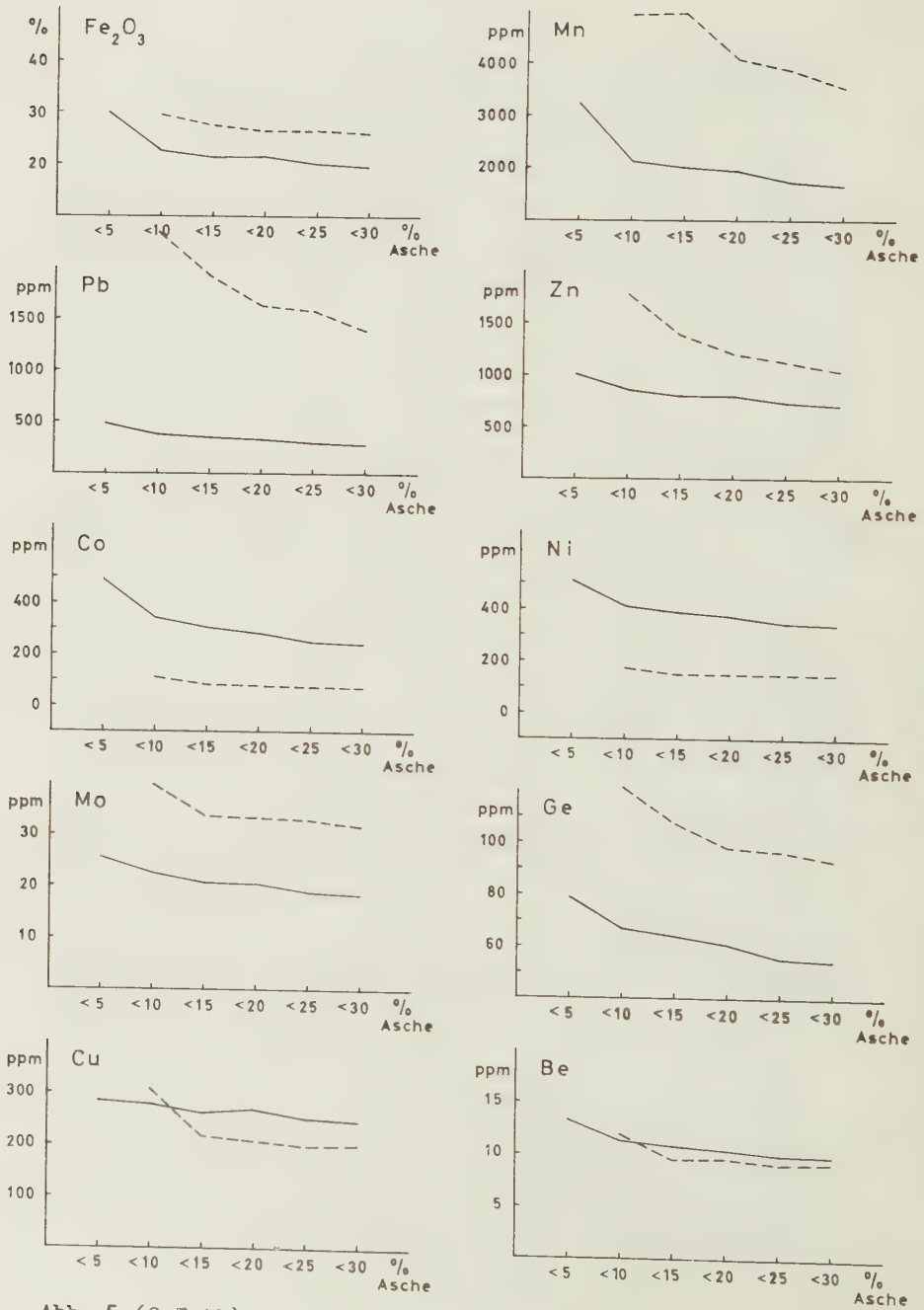


Abb. 5 (2. Teil)

sium und Kalzium zeigen im Gegensatz dazu den steilsten möglichen Kurvenanstieg, und die auf halbem Wege zwischen beiden Extremen liegende Ausbildung eines annähernd gradlinigen Kurvenverlaufs wird durch Aluminium und Kupfer repräsentiert. Eine nach dem Anstieg ihrer Gehaltskurven aufgestellte Reihenfolge der hier berücksichtigten Elemente hat folgendes Aussehen: Si, Ti, Cr, V, Ga, Al, Cu, Be, Mo, Zn, Ge, Ni, Fe, Pb, Ca, Mn, Mg, Co.

Aufgrund der festgestellten Kurvenbilder sind Aussagen über die Migrationsfähigkeit der Elemente im organogenen Sediment Kohle möglich. Die Fähigkeit der meisten Elemente, im unverfestigten wasserhaltigen Torf bzw. in der Braunkohle - gelöst im zirkulierenden Porenwasser - zu wandern und sich auszubreiten, führt zu gewissen Gehalten an diesen Elementen selbst in reinsten organogenen Bildungen. Der Anreicherungsseffekt des Veraschungsvorgangs bewirkt - wie bereits geschildert - die Konzentration der Gehalte in den Veraschungsrückständen. Je größer also die Migrationsfähigkeit eines Elementes im Torf- bzw. Braunkohlemilieu ist, umso steiler muß der Anstieg seiner Gehaltskurve in Richtung auf die niedrigsten Aschegehalte ausgebildet sein. Die oben aufgeführte Reihenfolge der Elemente nach dem Anstieg ihrer Gehaltskurven gibt demnach ein Bild ihrer relativen Migrationsfähigkeit. Elemente wie Silizium, Titan, Chrom, Vanadium, Gallium und Aluminium dürften im Torf- und Braunkohlemilieu überhaupt nicht oder nur in außerordentlich geringen Mengen in Lösung gehen bzw. gelöst transportiert werden; ihre Gehalte in der Kohle sind im wesentlichen auf syngenetisch eingelagertes feinklastisches Material zurückzuführen.

4.2 Vergleich der Durchschnittsgehalte von Westfal- und Stefan Kohle

Die Genese der beiden hier einander gegenüber gestellten Flözgruppen des Saarkarbons ist sicher unter grundlegend verschiedenen Bildungsbedingungen verlaufen. Darauf weist schon der bekannte beachtliche Unterschied zwischen den durchschnittlichen Aschegehalten von Westfal- und Stefan Kohle hin. Mit 12,52 % Gew. ist der mittlere Aschegehalt der untersuchten Stefan-Kohleproben fast doppelt so hoch wie der der Proben aus Westfalflözen von 6,96 % Gew. Dieser deutlich höhere Anteil an anorganischen Komponenten in den Stefanflözen beruht entweder auf der Verringerung der Sedimentationsrate an organischer Substanz oder der Erhöhung der Sedimentationsrate an eingeschwemmtem bzw. eingewehtem anorganischem Material zur Stefanzeit im Vergleich mit den Bedingungen des Westfal. Kohlenpetrographische Untersuchungen in den Stefanflözen, die zur Klärung dieser Frage beitragen könnten, liegen noch nicht vor. Es kann jedoch unter Berücksichtigung der paläogeographischen Entwicklung des Sedimentationsraums im Oberkarbon der letztere Vorgang als wahrscheinlicher betrachtet werden. Die Ausdehnung der Torfmoore des Stefan war mit Sicherheit erheblich kleiner als die des Westfal. Die Mächtigkeit der Stefanflöze nimmt von ihrem Maximum im mittleren Feldesteil der Grube Ensdorf aus nach Südwesten und Nordosten relativ rasch und kontinuierlich ab und erreicht z.P. im Bereich der Grube Reden bereits die Grenze der Bauwürdigkeit.

Beim Vergleich der in Tabelle 4 aufgeführten Elementdurchschnittsgehalte der beiden Flözgruppen werden interessante Verschiebungen im Mengenverhältnis der Elemente sichtbar, die sich am klarsten am angegebenen Zuwachsfaktor (f) für die Stefan-Gehalte im Vergleich mit den entsprechenden Westfal-Gehalten ablesen lassen. Beispielsweise ist

Tabelle 4 Mittelwerte und Standardabweichungen der Elementgehalte von Westfal- und Stefankohle

	<u>Mittelwerte</u>		<u>Zuwachs-</u> <u>faktor</u>	<u>Standardabweichungen</u>	
	Westfal	Stefan		Westfal	Stefan
Asche	6,96 %	12,52 %	1,8	52,89 %	56,39 %
SiO ₂	2,8 "	4,7 "	1,7	9,5 "	9,3 "
Al ₂ O ₃	1,0 "	1,6 "	1,6	2,8 "	3,1 "
Fe ₂ O ₃	1,4 "	3,3 "	2,4	3,7 "	6,1 "
CaO	0,40 "	1,04 "	2,6	2,90 "	5,38 "
MgO	0,19 "	0,33 "	1,7	1,88 "	2,86 "
Mn	118 ppm	441 ppm	3,7	141 ppm	420 ppm
Pb	21 "	173 "	8,2	22 "	185 "
Zn	50 "	130 "	2,6	54 "	136 "
Co	17 "	9 "	0,5	14 "	6 "
Ni	24 "	18 "	0,7	13 "	13 "
Cu	17 "	26 "	1,5	21 "	25 "
Mo	1,3 "	4,0 "	3,1	4,0 "	10,7 "
Ge	3,8 "	11,7 "	3,1	7,5 "	25,5 "
V	18 "	23 "	1,3	19 "	23 "
Cr	14 "	16 "	1,1	18 "	15 "
Be	0,7 "	1,2 "	1,7	2,0 "	3,2 "
Ga	1,9 "	3,2 "	1,7	6,4 "	6,1 "
Ti	270 "	367 "	1,4	335 "	266 "

der Zuwachsfaktor für den durchschnittlichen Aschegehalt der Stefan-Proben verglichen mit dem Aschegehaltsmittel der Westfal-Proben 1,8 ($f_A = 12,52 : 6,96$), während er für den Kobaltgehalt 0,5 ($f_{Co} = 9 : 17$) beträgt. Für die Gehalte an Eisen, Kalzium, Mangan, Eiei, Zink, Molybdän und Germanium ergeben sich Zuwachsfaktoren, die in unterschiedlichem Maße größer als 1,8 (die Zuwachsgröße der Summe aller anorganischen Bestandteile) sind. Die Zuwachsfaktoren

für die übrigen Elemente sind mehr oder minder kleiner als 1,8. Die kleinsten Werte ergeben sich für die Kobalt-, Nickel-, Chrom- und Vanadiumgehalte der Stefankohle.

Für die Interpretation dieser Untersuchungsergebnisse sind die in Kap. 3.3 bereits erörterten Elementdurchschnittsgehalte des Nebengesteins der Westfal- und Stefanflöze und insbesondere die der Kaolin-Kohlentonsteinproben (Seite 25) von großer Bedeutung, denn auch hier sind beträchtliche Verschiebungen im Mengenverhältnis der Elemente festzustellen. Gemeint ist die starke Verarmung der Leittonsteine an Kobalt, Nickel, Chrom und Vanadium und die ange-deutete Verringerung ihrer Kupfer- und Titangehalte im Vergleich mit den Schieferttonproben des Stefan. Diese Parallelen verweisen deutlich auf einen beiden Erscheinungen zugrunde liegenden gleichartigen geochemischen Prozeß, nämlich die Kaolinitisierung, durch den silikatischer Detritus einen teilweisen bis völligen Verlust seiner Gehalte an gewissen Neben- und Spurenelementen erleidet. Erinnert sei an die intensive 'Auslaugung' der Alkali- und Erdalkali-Ionen.

In allen untersuchten Stefanflözen treten Kaolin-Kohlentonsteinlagen von wechselnder Mächtigkeit (0,5 - 4 cm) auf; in den Flözen Grangeleisen und Wahlschied ist bisher je eine, im Flöz Schwalbach sind bis zu 8 Leittonsteinlagen nachgewiesen (GUTHÖRL, 1957). Nach neueren Untersuchungen von HARTLIEB (1960) und BURGER (1966) ist die Bildung von Kaolin-Kohlentonsteinen auf besondere geochemische Vorgänge außerhalb des Moores zurückzuführen, die die Sedimentation eines kaolinitreichen Materials - gewissermaßen einer Kaolin-Kohlentonstein-Vorstufe - bewirkten. Ähnliche Vorstellungen werden in verschiedenen älteren Arbeiten (z.B. bei M.u.R. TEICHMÜLLER, MEYER & WERNER, 1952) bereits angedeutet. Das Ausgangsmaterial für die Leittonstein-Genese im Torfmoor ist mit größter Wahrscheinlich-

keit das Produkt einer intensiven Gesteinsverwitterung unter Kaolinitneubildung in deutlich saurem Milieu. Nach CORRENS (1968) erreicht die Kaolinitbildung in der Verwitterungszone ihren Höhepunkt im p_H -Bereich < 4 aufgrund des Löslichkeitsverhaltens von Silizium und Aluminium. Bei der Untersuchung der tertiären Zersetzung des Hunsrückschiefers, dessen Abtragungsprodukte zu einem erheblichen Anteil am Aufbau der feinklastischen Sedimente des Saarkarbons beteiligt sind, fand ECKHARDT (1960), daß der chloritische Mineralanteil (26 % Gew. nach MOSEBACH, 1954) bei intensiver Verwitterung in Kaolinit und bei weniger intensiver Verwitterung in Montmorillonit umgewandelt wurde. Zu einer mit diesen Untersuchungsergebnissen leicht in Einklang zu bringenden Deutung der Kaolin-Kohlentonstein-Genese kamen SCHÜLLER & HOEHNE (1956) in ihrer umfassenden Arbeit über die Leittonsteine des Saarkarbons, die zugleich eine allgemeine Systematik der Formentypen der Kaolin-Kohlentonsteine beinhaltet. Die genannten Autoren beschrieben u.a. den Gesteinstyp 'Pseudomorphosen-Tonstein', der als Bindeglied bzw. Übergangsstadium zwischen den normalen feinklastischen Sedimenten und den auf die Moorfazies in den Flözbildungsräumen beschränkten eigentlichen Kaolin-Kohlentonsteinen aufgefaßt wurde. Nach BURGER (1966) 'muß angenommen werden, daß beim Kaolin-Pseudomorphosen-Tonstein noch das ursprüngliche (lediglich diagenetisch verfestigte) Ausgangsmaterial vorliegt'.

Als Ursache der festgestellten Verarmung der Stefanflöze an Kobalt, Nickel, Chrom, Vanadium, Kupfer und Titan muß demnach eine zumindest teilweise intensive Verwitterung und Kaolinitisierung des eingelagerten silikatischen Detritus vermutet werden. Auch durch Migration aus dem weniger veränderten Nebengestein im Verlauf der Diagenese konnte das Gehaltsdefizit der Stefankohle im Vergleich mit der Westfalkohle nicht wieder ausgeglichen werden. Die Element-, für deren Durchschnittsgehalte im Stefan-Frobenmate-

rial sich Zuwachsfaktoren größer als 1,8 (der Wert des Aschegehaltzuwachses) ergeben, sind - wie aus Kap. 4.1 hervorgeht - als migrationsfreudig im Torf- und Braunkohlemilieu zu bezeichnen. Die Extremwerte für den Blei-(8,2) und Mangangehalt (3,7) erklären sich zum Teil durch die hohen Gehalte an diesen beiden Elementen in den Stefan-Schiefer-tonen. Allgemein müssen die hohen Zuwachsfaktoren für die Gehalte der migrationsfreudigen Elemente auf eine verstärkte Azidität des Milieus der Stefanflöze im Vergleich mit dem der Westfalflöze zurückgeführt werden. Nach TISCHENDORF & UNGETHÜM (1964) und anderen Autoren steigt die Migrationsfähigkeit der meisten Elemente mit der Abnahme des p_H -Wertes der Lösung. Die Azidität von Torf- und Braunkohleablagerungen wird im wesentlichen bestimmt vom Alkali- und Erdalkaligehalt des Nebengesteins, der im Falle der Stefanflöze durch die teilweise Kaolinitisierung des Detritus stark herabgesetzt war.

5. Statistische Gesetzmäßigkeiten innerhalb des Datenmaterials

5.1 Statistische Verteilung der Elementgehalte in Kohle (Verteilungstyp)

Ein Gesteinskörper, ob es sich um einen Granitpluton, einen stratigraphischen Horizont oder eine bestimmte Bodenbildung handelt, ist immer eine geschlossene Einheit und kann nicht als 'geologische Population' angesehen werden. In diesem Sinne hat ein Gesteinskörper auch keine 'mittlere Zusammensetzung' mit dazugehöriger 'Standardabweichung' sondern eine durch zahlreiche innere und äußere Einflußfaktoren bestimmte Komplexzusammensetzung, bis man durch die Probenahme eine mehr oder weniger willkürliche Teilung in Einzelbereiche vornimmt. Trotzdem hat sich aufgrund einer Reihe brauchbarer Ergebnisse die Anwendung statistischer Methoden bei der Untersuchung geologischer Körper als sinnvoll erwiesen.

In mehreren Veröffentlichungen über den statistischen Verteilungstyp der Elemente in Eruptivgesteinen kam AHRENS (1954 a, 1954 b, 1957) zu dem Ergebnis, daß die Neben- und Spurenelementgehalte gewisser Gesteinstypen lognormal verteilt sind; das heißt, die in ihre natürliche Logarithmen überführten Gehaltswerte der untersuchten Proben verteilen sich nach ihrer Häufigkeit in der Form der Gaußschen Glockenkurve. VINIKAS (1964) ist für die Spurenelementgehalte nordamerikanischer Kohlen - organogener sedimentärer Bildungen also - zum gleichen Ergebnis gekommen. Diese These soll, da sie für weitere statistische Tests bzw. Aussagen die Voraussetzung bildet, an Hand des vorliegenden Probenmaterials geprüft werden. Daß die unveränderten Gehaltswerte nicht dem Typ der Normalverteilung folgen, ist schon aus den in Tabelle 4 (S. 37) aufgeführten Mittelwerten und Standardabweichungen der Elementgehalte in

Westfal- und Stefankohle ersichtlich. Die ermittelten Standardabweichungen (s) sind zu Teil annähernd gleich groß wie und zum Teil mehrfach größer als die entsprechenden Mittelwerte ($\bar{x}$). Für die Normalverteilung gilt bekanntlich, daß ca. 16 % aller Phänomene in den Größenbereich $-\infty$ bis $\bar{x}-s$ fallen. Unter der Voraussetzung $\bar{x} \leq s$ ist die Normalverteilung also nur möglich bzw. zu vermuten, sofern das betrachtete veränderliche Merkmal negative Werte anzunehmen vermag.

Weitere Kriterien für oder gegen die einer Stichprobe eventuell zugrunde liegende Normalverteilung der Grundgesamtheit sind die sogenannten '3. und 4. Momente' der Statistik, die zugleich dimensionslose Maße für die Schiefe und den Exzeß der Verteilungskurven darstellen.

Momentkoeffizient
der Schiefe (S):

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{n \cdot s^3}$$

Momentkoeffizient
des Exzesses (E):

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{n \cdot s^4}$$

Für die Normalverteilung gelten:

$$S = 0 \text{ (absolute Symmetrie)}$$

$$E = 3$$

Für eine repräsentative Stichprobe einer normalverteilten Grundgesamtheit ist demnach $S \approx 0$ und $E \approx 3$. Für Verteilungen, deren Kurven flacher verlaufen als die der Normalverteilung, ist $E - 3$ negativ, für steilergipflige positiv.

Tabelle 5 Momentkoeffizienten für Schiefe und Exzeß der statistischen Verteilung von Elementgehalten in Westfal- und Stefankohle, berechnet aus unveränderten (a) und logarithmierten (b) Gehaltswerten

	<u>Schiefe</u>				<u>Exzeß</u>			
	Westfal		Stefan		Westfal		Stefan	
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
Asche	4,0	0,1	1,3	0,0	7,1	2,9	3,9	3,2
SiO ₂	5,1	0,1	1,8	0,1	9,0	2,7	5,4	2,8
Al ₂ O ₃	4,9	0,0	4,1	0,1	8,9	2,9	8,7	3,0
Fe ₂ O ₃	9,1	0,0	1,3	0,0	14,7	3,4	3,9	2,6
CaO	12,9	0,1	0,4	1,9	28,7	3,1	3,5	5,1
MgO	12,0	0,1	3,6	0,1	21,9	3,2	7,1	3,0
Mn	8,6	0,1	2,1	1,3	13,7	3,2	4,8	5,3
Pb	4,4	0,0	2,2	0,1	8,6	2,3	4,6	2,2
Zn	13,1	0,3	6,5	0,4	19,6	3,6	9,8	3,2
Co	2,4	0,2	1,4	0,0	6,7	2,8	4,4	2,1
Ni	2,5	0,0	1,1	0,0	6,5	3,2	3,1	2,1
Cu	37,5	0,1	7,8	0,0	54,7	5,0	12,3	3,5
Mo	13,8	0,2	4,1	0,2	21,5	3,4	7,6	2,5
Ge	6,0	0,1	4,9	0,0	12,5	3,1	9,6	3,6
V	7,4	0,0	12,3	0,1	13,0	2,7	19,9	3,0
Cr	8,7	0,0	3,6	0,0	14,6	2,3	6,8	2,3
Be	4,5	0,0	6,9	0,2	7,9	2,7	12,3	2,7
Ga	7,3	0,1	2,4	0,0	13,5	2,5	5,8	3,1
Ti	8,5	0,0	1,9	0,0	14,3	2,3	4,6	3,0

Umfang der Stichproben: Westfalkohle 198 Proben
 Stefankohle 112 "

In Tabelle 5 sind die ermittelten Momentkoeffizienten der statistischen Verteilung von Elementgehalten in Westfal-

und Stefankohle wiedergegeben. Es werden die aus unveränderten und logarithmierten Gehaltswerten berechneten Schiefe- und Exzeßmaße einander gegenübergestellt. Die Ergebnisse berechtigen zu der Feststellung, daß die unveränderten Gehaltswerte in keinem Falle der Normalverteilung folgen und daß die Annahme der approximierten Normalverteilung der logarithmierten Gehaltswerte begründet erscheint. Die Vermutung auf lognormale Verteilung der Elementgehalte in Kohle soll mit Hilfe des Chi-Quadrat- (χ^2) Tests an Hand des umfangreicheren Probenmaterials aus Westfalflözen (198 Einzelproben) geprüft werden.

Beim χ^2 -Test geht man so vor, daß man die ermittelten Häufigkeiten für ein in Klassen eingeteiltes Merkmal mit den aufgrund der unterstellten Verteilung (hier die Normalverteilung) zu erwartenden Häufigkeiten vergleicht. Bezeichnet X das untersuchte Merkmal und x_1 die i-te Klassenobergrenze, dann kann man folgende Tabelle erstellen:

	$X < x_1 ; x_1 \leq X < x_2 \dots x_{m-1} \leq X < x_m ; x_m \leq X$			
beobachtet relative Häufigkeit	n_1	n_2	n_m	n_{m+1}
erwartete relative Häufigkeit	f_1	f_2	f_m	f_{m+1}

Aus dieser Tabelle errechnet man das Prüfmaß χ_T^2 des Tests nach dem Ausdruck:

$$\chi_T^2 = \sum_{i=1}^{m+1} \frac{(n_i - f_i)^2}{f_i}$$

Die Anwendung des Tests verlangt, daß die Besetzung der einzelnen Klassen nicht zu klein ist. Um einen objektiven Maßstab für die Klasseneinteilung zu haben, wählt man die

Klassengrenzen am zweckmäßigsten so, daß die erwarteten relativen Häufigkeiten (f_i) alle die gleiche Größe haben.

Man kennt nun die Verteilung der Größe χ^2 unter der Voraussetzung, daß die Stichproben aus einer Grundgesamtheit mit der unterstellten Verteilung stammen. Die Verteilungskurve hat in etwa das in Abb. 6 wiedergegebene Aussehen; sie beginnt im Nullpunkt des Koordinatensystems, erreicht ein Maximum und nähert sich dann asymptotisch der $x-(\chi^2)$ -Achse.

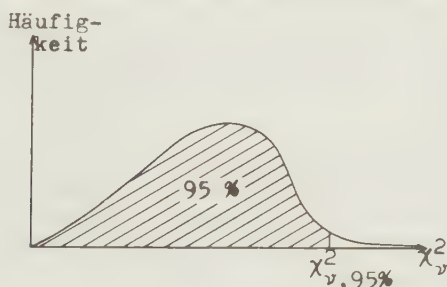


Abb. 6

Je größer das Ergebnis eines χ^2 -Tests ist, umso mehr weicht die n - von der f -Verteilung ab und umso begründeter erscheint die Vermutung, daß ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Verteilungen vorliegt. Für jeden χ^2 -Wert können aufgrund der Kenntnis dieser Verteilungskurve die relativen Häufigkeiten (Prozent) der möglichen Fälle mit entsprechend kleinerem und entsprechend größerem χ^2 angegeben werden. In der Statistik ist es üblich, den χ^2 -Wert, der 95 % der möglichen Fälle mit kleineren χ^2 -Werten begrenzt, als entscheidenden Grenzwert zu betrachten und größere χ^2 -Werte als Hinweis auf ein wahrscheinliches bzw. signifikantes Differieren der getesteten Verteilungen zu werten. Die Verteilung von χ^2 beinhaltet als Parameter die Anzahl der sogenannten 'Freiheitsgrade' $\nu = m$; d.h. bei k Klassen ist $\nu = k - 1 = m$. Diese Abhängigkeit sei durch die Bezeichnung χ^2_{ν} gekennzeichnet.

Tabelle 6 Ergebnisse des χ^2 -Tests zur Prüfung der Hypothese der Lognormalverteilung von Elementgehalten in Kohle

	<u>9 Freiheitsgrade</u>			<u>19 Freiheitsgrade</u>		
	χ^2_T	$\chi^2_{90\%}$	$\chi^2_{95\%}$	χ^2_T	$\chi^2_{90\%}$	$\chi^2_{95\%}$
Asche	5,9	(14,7)	(16,9)	14,4	(27,2)	(30,1)
SiO ₂	7,3			17,1		
Al ₂ O ₃	6,5			16,7		
Fe ₂ O ₃	6,1			15,4		
CaO	5,8			14,3		
MgO	6,9			16,4		
Mn	7,6			16,9		
Pb	7,3			18,6		
Zn	6,5			15,5		
Co	6,6			15,7		
Ni	5,4			12,7		
Cu	6,6			15,5		
Mo	5,6			14,9		
Ge	5,3			12,7		
V	7,0			16,0		
Cr	7,1			19,0		
Be	6,0			17,1		
Ga	6,7			16,5		
Ti	7,4			18,6		

Anmerkung: Die eingeklammerten Werte sind der χ^2 -Tabelle entnommen und dienen zum Vergleich.

Umfang der Stichprobe: 198 Einzelproben aus Westfalflözen
Anzahl der Klassen: 10 und 20

Tabelle 6 gibt die Ergebnisse des χ^2 -Tests an Westfal-Probenmaterial bei einer Einteilung der logarithmierten

Gehaltswerte in 10 und 20 Klassen wieder. Es ist für alle Elementgehalte sowie für den Aschegehalt festzustellen, daß beim Bezug auf das gebräuchliche sogenannte '5 %-(oder 10 %-)Maß' (engl. 'level') kein signifikanter Unterschied zwischen den empirischen Verteilungen und der Normalverteilung vorliegt. Es darf also bei weiteren statistischen Tests die lognormale Verteilung der Elementgehalte in Kohle vorausgesetzt werden.

5.2 Beziehungen und Abhängigkeiten zwischen den Elementen (Kovarianz und Korrelation)

Die vergleichende Betrachtung der Elementverteilung in den untersuchten Flözprofilen (Kap. 3.2) und die Bildung gewichteter Mittelwerte der Gehalte in Kohlenasche (Kap. 4.1) lassen einerseits klare Unterschiede und andererseits deutliche Parallelen in der Ausbreitung der metallischen Neben- und Spurenelemente über das gesamte Flöz erkennen. Die Abhängigkeiten zwischen den Gehalten gewisser Elemente in der Kohle sind linear, wie aus den graphischen Darstellungen einiger typischer Kovarianzen (Abb. 7 - 20) ersichtlich ist. Sie können deshalb mit Hilfe der Korrelationsanalyse der Statistik rechnerisch erfaßt werden.

Ein Maß für den linearen Zusammenhang zwischen zwei Merkmalsverteilungen ist der Korrelationskoeffizient (r). Werden die einzelnen Gehaltswerte zweier Elemente mit x_1 und y_1 und ihre arithmetischen Mittel mit $\bar{x}$ und $\bar{y}$ bezeichnet, so ist r wie folgt definiert:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

Der Koeffizient kann nur Werte zwischen -1 und $+1$ annehmen; es gilt: $-1 \leq r \leq +1$. Ist $r \approx 1$, so liegen in einem rechtwinkligen x,y -Koordinatensystem alle durch Merkmalspaare gegebenen Punkte auf oder in der Nähe einer Geraden mit positivem Anstieg. Im Falle $r \approx -1$ liegen alle Punkte auf oder in der Nähe einer Geraden mit negativem Anstieg. Die Abhängigkeit zwischen beiden Merkmalen bzw. ihren Verteilungen erweist sich demnach im ersten Fall als parallelläufige und im zweiten Fall als gegenläufige Änderungstendenz. Sind die Merkmalsverteilungen stochastisch unabhängig, dann ist $r = 0$. Beim Ergebnis $r \approx 0$ eines Korrelationstests kann jedoch nur ausgesagt werden, daß keine lineare Beziehung zwischen den untersuchten Verteilungen besteht; der umgekehrte Schluß ist also nicht zulässig.

In Tabelle 7 sind die errechneten Korrelationskoeffizienten für alle Elementkombinationen des Westfal-Probenmaterials (198 Einzelproben; Gehalte in Kohle) aufgeführt. Da die Ergebnisse statistischer Tests durch die Kenntnis des Verteilungstyps der untersuchten Merkmale stark an Aussagekraft gewinnen, erfolgte die Berechnung der Korrelationskoeffizienten aus logarithmierten Gehaltswerten. Zum Zwecke des Vergleichs wurden für das gleiche Datenmaterial auch die Korrelationskoeffizienten aus unveränderten Gehaltswerten berechnet. Die Ergebnisse unterscheiden sich im groben und ganzen nur geringfügig von den erstgenannten, so daß auf ihre tabellarische Darstellung in der vorliegenden Arbeit verzichtet wurde.

Die Anordnung der Elemente in Tabelle 7 erfolgt nach der Größe der ermittelten Korrelationskoeffizienten. Die sich hierdurch ergebenden Reihenfolgen nach der Intensität der linearen Beziehung zum jeweiligen einer Reihe vorangestellten Element gelten nur in großen Zügen, da eine Abschätzung der Konfidenzintervalle für die einzelnen Koeffizienten nicht vorgenommen wurde. Die Konfidenzintervalle für

Asche	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Pb	Zn	Co				
Ga	0,88	V	0,84	Mn	0,58	Mg	0,56	Ga	0,34	Al	0,67	Ni	0,61
Al	0,82	Cr	0,90	A.	0,82	Mg	0,50	Mn	0,46	Ca	0,57	Fe	0,45
Si	0,82	Ga	0,88	Si	0,82	A.	0,46	Fe	0,38	Fe	0,50	Ca	0,36
V	0,81	Ti	0,85	Ga	0,82	Ge	0,43	Ge	0,34	Ge	0,33	Ge	0,28
Cr	0,75	Al	0,82	Cr	0,77	Ca	0,38	Pb	0,21	A.	0,15	A.	0,26
Ti	0,75	A.	0,82	Ti	0,77	Ni	0,28	A.	0,17	Ni	0,08	Pb	0,26
Ge	0,65	Be	0,64	Cu	0,76	Mo	0,27	Ni	0,11	Cu	0,04	Zn	0,25
Cu	0,64	Mo	0,61	Be	0,68	Zn	0,26	Mo	0,10	Pb	-0,00	Cu	0,25
Mo	0,62	Cu	0,58	Zn	0,67	Ga	0,21	Ga	0,09	Al	-0,03	Ni	0,21
Ni	0,61	Ni	0,57	Mo	0,66	Al	0,21	Ti	0,05	Co	-0,04	Mo	0,19
Be	0,57	Zn	0,47	Ni	0,66	Cu	0,21	Zn	0,03	Ga	-0,07	Ga	0,18
Zn	0,55	Ge	0,43	Ge	0,58	Pb	0,12	Al	0,03	Mo	-0,08	Al	0,18
Fe	0,46	Pb	0,25	Co	0,25	V	0,06	Cu	0,01	Zn	-0,09	Co	0,16
Pb	0,26	Co	0,19	Fe	0,21	Si	0,03	V	-0,00	Ti	-0,10	Ti	0,09
Ca	0,17	Fe	0,03	Pb	0,19	Ti	0,00	Cr	-0,02	Be	-0,12	Be	0,01
Mg	0,15	Ca	-0,03	Ca	0,03	Co	-0,01	Si	-0,03	V	-0,18	V	0,04
Co	0,11	Mg	-0,22	Mg	-0,03	Cr	-0,01	Be	-0,04	Cr	-0,21	Si	0,04
Mn	0,04	Mn	-0,30	Mn	-0,13	Be	-0,03	Co	-0,04	Si	-0,22	Cr	0,09

Tabelle 2

Ergebnisse des Korrelationstests mit Analysewerten von 198 Westfal-Kohleproben

(1. Teil) Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten erfolgte aus logarithmierten Gehaltswerten.

Ni	Cu	Md	Ge	V	Cr	Be	Ga	Ti
Al 0,66	Al 0,76	Al 0,66	A. 0,65	Cr 0,93	V 0,93	V 0,70	V 0,90	V 0,86
Zn 0,64	A. 0,64	V 0,66	Ga 0,63	Si 0,92	Si 0,90	Al 0,68	A. 0,88	Si 0,85
Be 0,64	V 0,61	Ga 0,64	Al 0,58	Ga 0,90	Ti 0,84	Cr 0,66	Si 0,88	Cr 0,84
Co 0,61	Ga 0,60	A. 0,62	Ni 0,50	Ti 0,86	Ga 0,84	Si 0,64	Cr 0,84	Ga 0,81
V 0,61	Ni 0,59	Si 0,61	Ti 0,48	Al 0,84	Al 0,77	Ni 0,64	Al 0,82	Al 0,77
A. 0,61	Zn 0,59	Cr 0,60	V 0,48	A. 0,81	A. 0,75	Ti 0,60	Ti 0,81	A. 0,72
Cu 0,59	Si 0,58	Zn 0,57	Mo 0,47	Be 0,70	Be 0,66	Ga 0,60	Mo 0,64	Be 0,60
Ga 0,58	Cr 0,57	Ni 0,55	Zn 0,46	Mo 0,66	Mo 0,60	A. 0,57	Ge 0,63	Ni 0,54
Si 0,57	Be 0,53	Be 0,55	Cu 0,44	Cu 0,61	Cu 0,57	Mo 0,55	Cu 0,60	Cu 0,51
Mo 0,55	Ti 0,51	Ti 0,50	Si 0,43	Ni 0,61	Ni 0,55	Zn 0,53	Be 0,60	Mo 0,50
Cr 0,55	Mo 0,49	Cu 0,49	Fe 0,43	Zn 0,52	Zn 0,47	Cu 0,53	Ni 0,58	Ge 0,48
Ti 0,54	Ge 0,44	Ge 0,47	Cr 0,40	Ge 0,48	Ge 0,40	Co 0,45	Zn 0,51	Zn 0,44
Ge 0,50	Co 0,26	Co 0,28	Ca 0,34	Pb 0,32	Pb 0,29	Ge 0,33	Pb 0,34	Pb 0,31
Fe 0,28	Fe 0,21	Fe 0,27	Be 0,33	Co 0,26	Co 0,21	Pb 0,24	Fe 0,21	Co 0,16
Pb 0,15	Mg 0,04	Pb 0,26	Mg 0,33	Fe 0,06	Fe -0,01	Fe -0,03	Co 0,18	Ca 0,05
Ca 0,11	Pb 0,04	Ca 0,10	Mn 0,31	Ca -0,00	Ca -0,02	Ca -0,04	Ca 0,09	Fe 0,00
Mg 0,08	Ca 0,01	Mn -0,06	Pb 0,24	Mg -0,18	Mg -0,21	Mg -0,12	Mg -0,07	Mg -0,10
Mn -0,05	Mn -0,05	Mg -0,08	Co 0,18	Mn -0,29	Mn -0,31	Mn -0,29	Mn -0,11	Mn -0,25

Tabelle 2 Ergebnisse des Korrelationstests

(2. Teil)

fast gleich große Korrelationskoeffizienten dürften sich oft weitgehend überlappen, sodaß die angegebenen Reihenfolgen an einigen Stellen geringfügige Korrekturen erfahren müßten. Das Gesamtbild der aus Tabelle 7 abzuleitenden linearen Beziehungen und Abhängigkeiten zwischen den Elementgehalten in Kohle wird hierdurch jedoch nicht verändert.

Es können anhand der ermittelten Korrelationskoeffizienten folgende Elementgruppierungen festgestellt werden:

1. Silizium, Aluminium, Titan, Gallium, Chrom und Vanadium weisen untereinander die mit großem Abstand höchsten Koeffizienten und damit stark ausgeprägte Beziehungen zueinander auf. Gehaltsänderungen im Probenmaterial verlaufen weitgehend parallel (Abb. 7, 9 - 16). Der zweifellos vorhandene Kausalzusammenhang innerhalb der im Kohlemilieu wenig beweglichen Elementgruppe kann sogar dahingehend gedeutet werden, daß die Spurenelemente Ga, Cr und V, die in der Kohle keine eigenen Minerale bilden (vergl. Tafel 1), in hohem Maße an den durch Si und Al repräsentierten Tonmineralgehalt der Kohle gebunden sind. Die Si- und Al-Gehalte bestimmen erwartungsgemäß weitgehend die Verteilung der Aschegehalte.

2. Beryllium, Kupfer, Molybdän, Germanium, Nickel und Zink zeigen - aufgrund ihrer Koeffizienten - in der Verteilung ihrer Gehalte zwar noch eine gewisse Abhängigkeit von der 1. Gruppe, d.h. vom detritischen Anteil der anorganischen Bestandteile der Kohle, ihre Verteilung im Probenmaterial wird jedoch auch wesentlich durch ihre mehr oder weniger große Migrationsfähigkeit in der Kohle bestimmt. Die Fähigkeit, im organogenen Sediment Kohle zu wandern (also in Lösung zu gehen), läßt die Bildung eigener Minerale bei der Ausfällung auch bei den Elementen vermuten, für die dies bisher nicht festgestellt wurde. Nach GUTHORL (1963) konnten beispielsweise Millerit (oder Haarkies, NiS) und Linneit (oder Kobaltkies, Co_3S_4) bereits in Drusen und

Kluftausfüllungen des Nebengesteins der Saarkarbonflöze nachgewiesen werden.

3. Blei und Kobalt wurden von der vorhergehenden Gruppe abgetrennt, da ihre Eigenständigkeit bei der Ausbreitung in der Kohle besonders hoch erscheint.

4. Eisen, Mangan, Kalzium und Magnesium bilden gewissermaßen den Gegenpol zur 1. Gruppe. Sie treten zum Teil oder ausschließlich als karbonatische Verbindungen in der Kohle auf. Die Verteilung der Gehalte dieser Elemente erfolgt zwar nicht mit der dort festzustellenden deutlich parallelläufigen Tendenz, und es kann aus der Höhe der gemeinsamen Korrelationskoeffizienten nicht unbedingt auf einen Kausalzusammenhang geschlossen werden; charakteristisch ist jedoch ihre ausgeprägte Unabhängigkeit von der Verteilung des feinklastischen Anteils der Kohle, die sich bei Mg und Mn bis zur angedeuteten gegenläufigen Verteilungstendenz steigert.

Die unterschiedlichen Abhängigkeitsgrade zwischen den Gehaltsverteilungen einzelner Elementpaare sollen durch einige Kovarianzdiagramme (Abb. 7 - 20) veranschaulicht werden. Die mit logarithmischer Achseneinteilung angelegten Diagramme wurden mit einem Zeichentisch 'Graphomat Z 64' der Firma Z U S E KG gezeichnet.

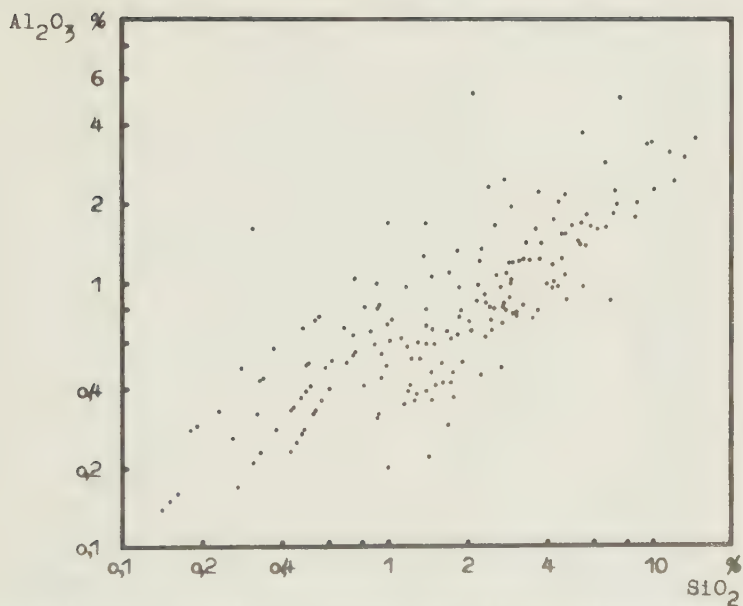


Abb.7 Kovarianz der Siliziumoxyd- und Aluminiumoxydgehalte in Westfalkohle

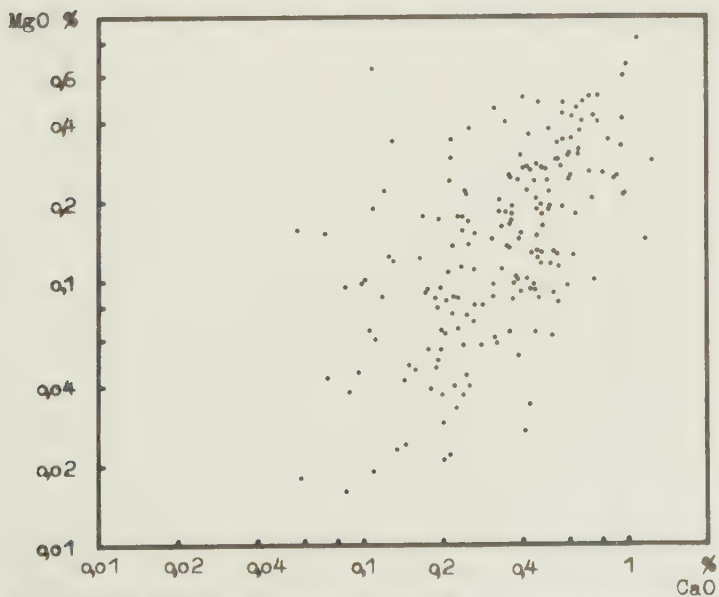


Abb.8 Kovarianz der Kalziumoxyd- und Magnesiumoxydgehalte in Westfalkohle

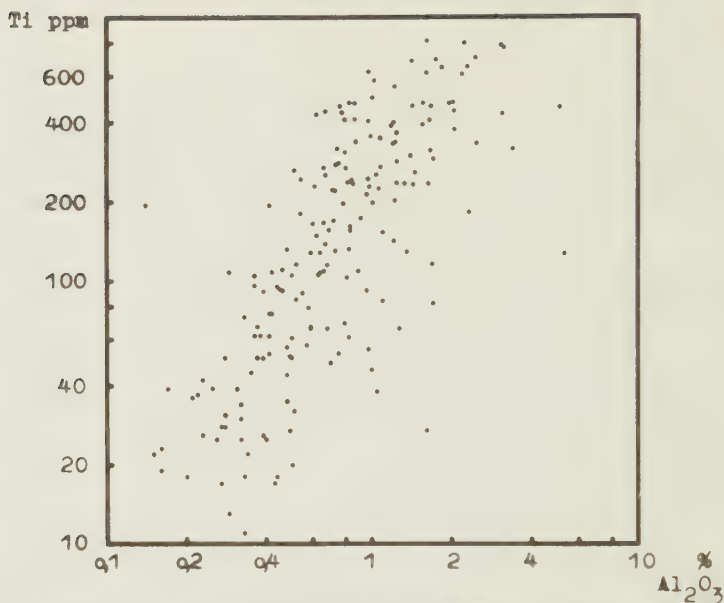


Abb.9 Kovarianz der Aluminiumoxyd- und Titangehalte in Westfalkohle

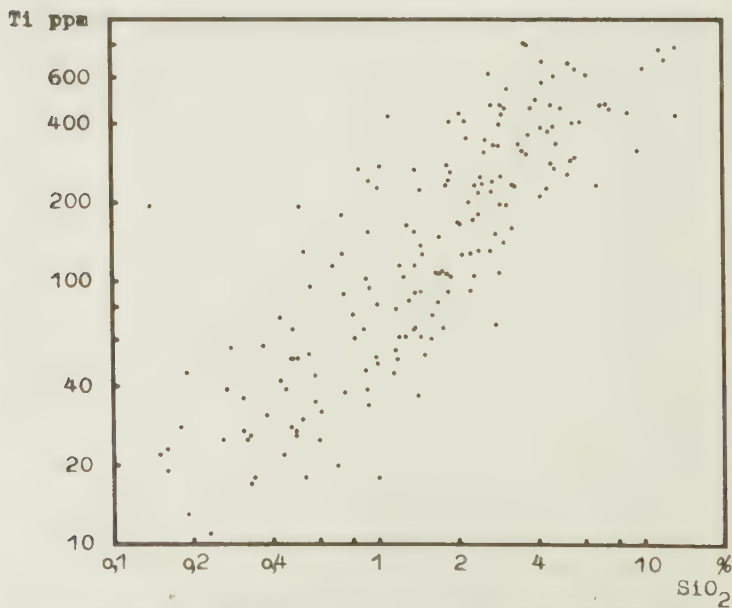


Abb.10 Kovarianz der Siliziumoxyd- und Titangehalte in Westfalkohle

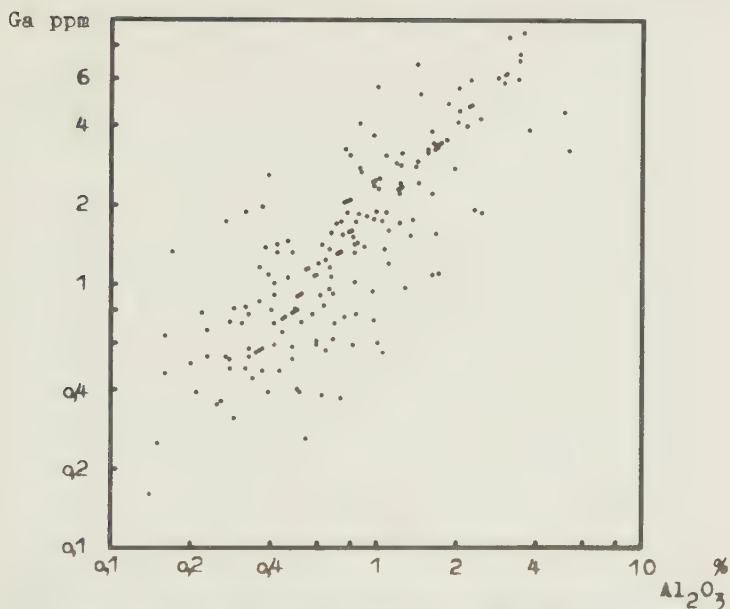


Abb.11 Kovarianz der Aluminiumoxyd- und Galliumgehalte in Westfalkohle

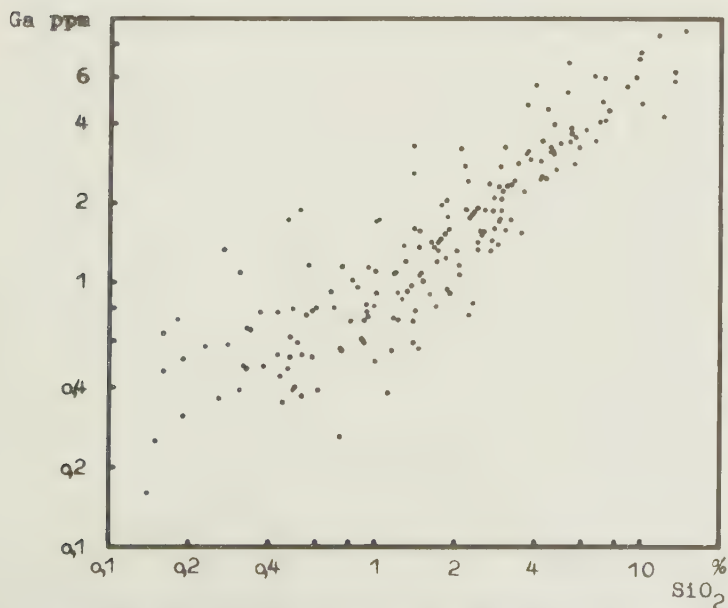


Abb.12 Kovarianz der Siliziumoxyd- und Galliumgehalte in Westfalkohle

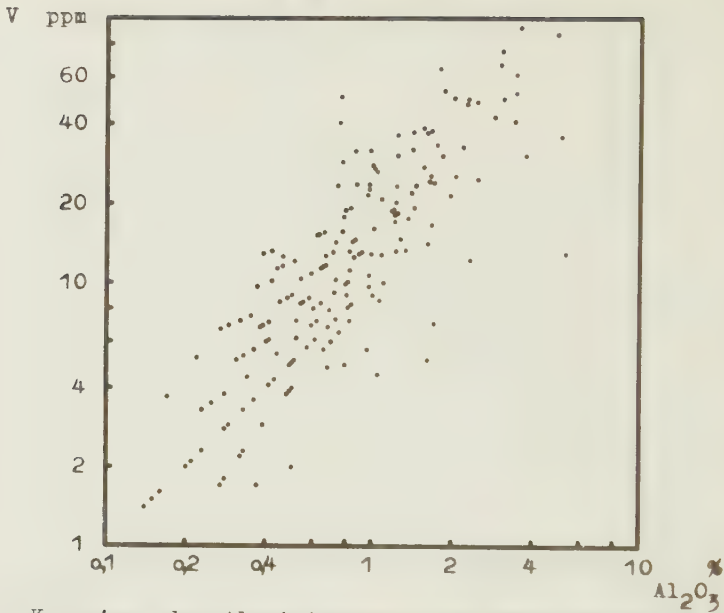


Abb.13 Kovarianz der Aluminiumoxyd- und Vanadiumgehalte in Westfalkohle

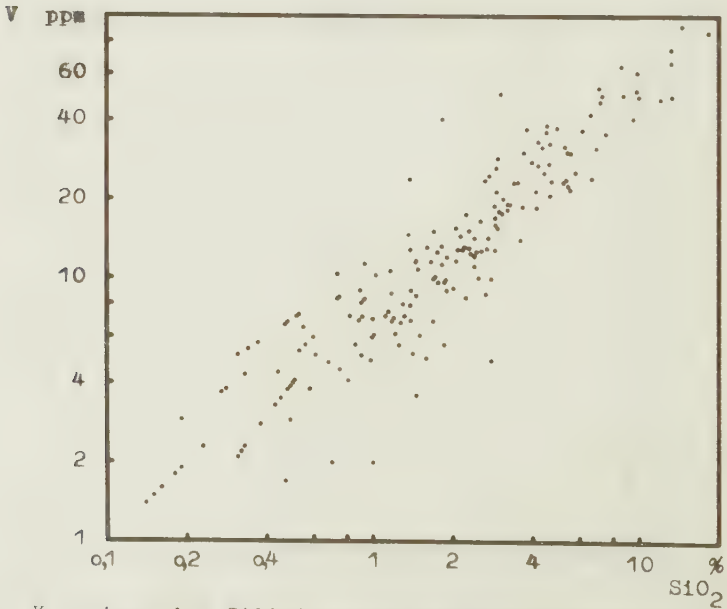


Abb.14 Kovarianz der Siliziumoxyd- und Vanadiumgehalte in Westfalkohle

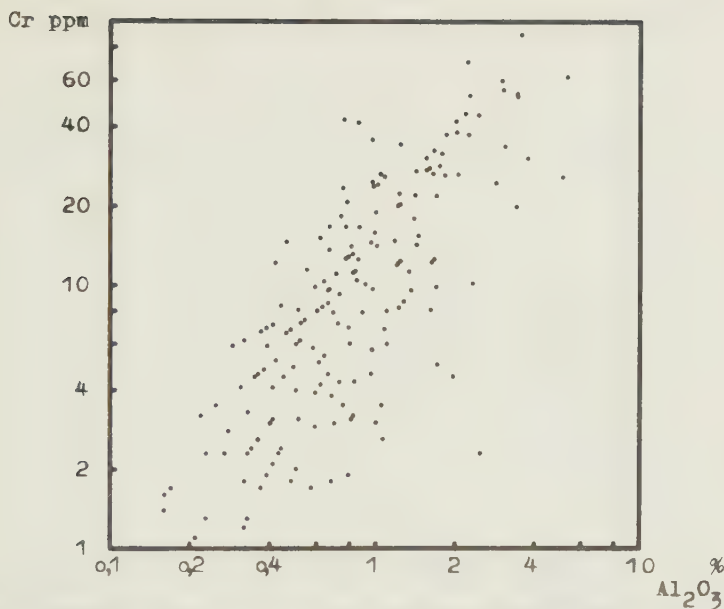


Abb.15 Kovarianz der Aluminiumoxyd- und Chromgehalte in Westfalkohle

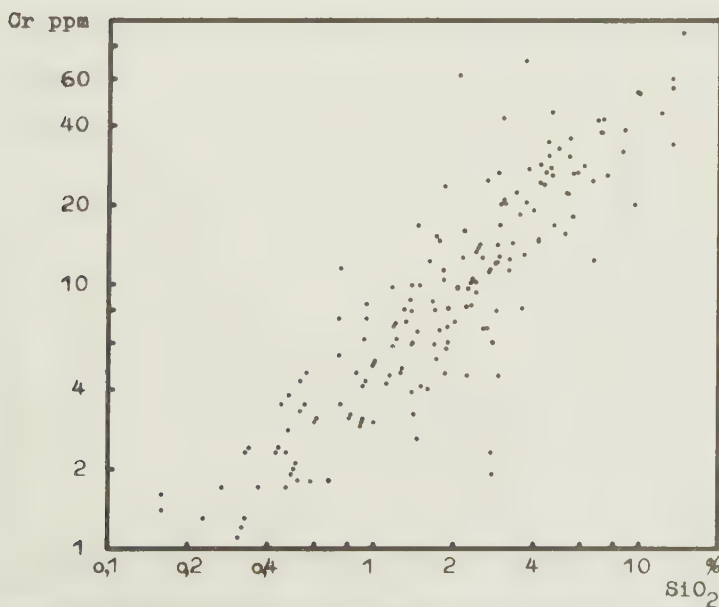


Abb.16 Kovarianz der Siliziumoxyd- und Chromgehalte in Westfalkohle

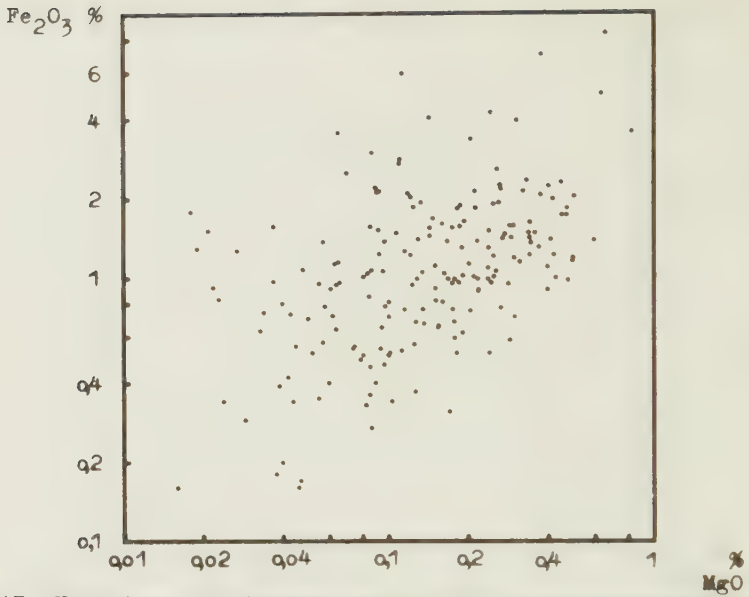


Abb.17 Kovarianz der Magnesiumoxyd- und Eisenoxydgehalte in Westfalkohle

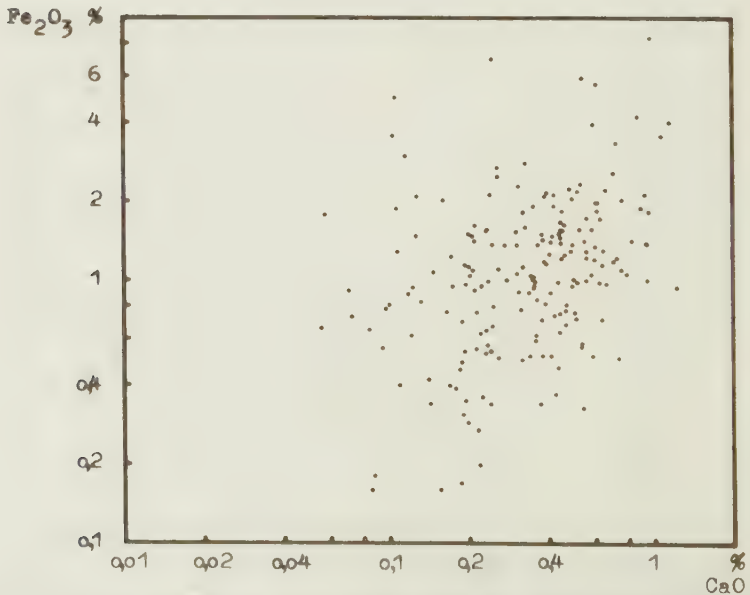


Abb.18 Kovarianz der Kalziumoxyd- und Eisenoxydgehalte in Westfalkohle

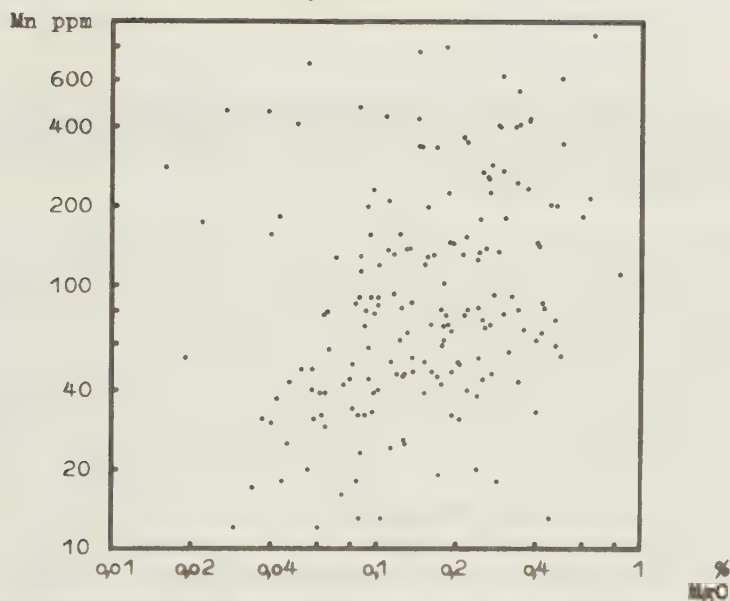


Abb.19 Kovarianz der Magnesiumoxyd- und Mangangehalte in Westfalkohle

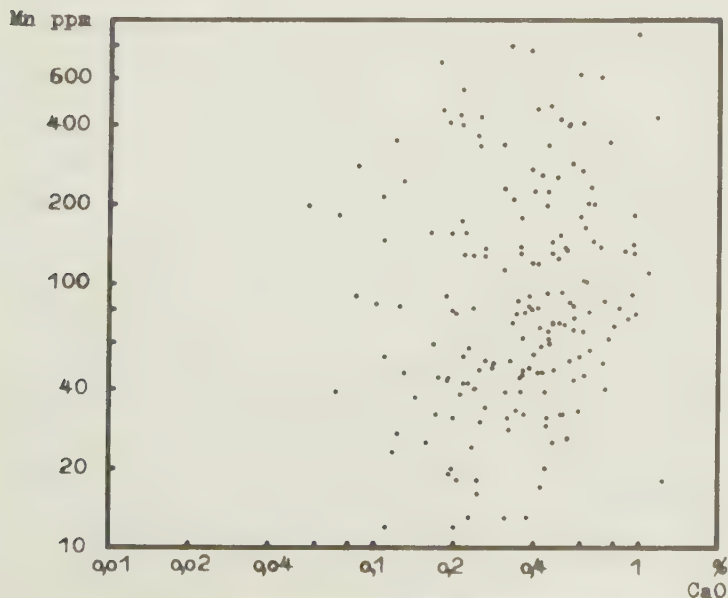


Abb.20 Kovarianz der Kalziumoxyd- und Mangangehalte in Westfalkohle

6. Vergleich der Neben- und Spurenelementgehalte der Saarkarbonflöze und ihres Nebengesteins mit denen anderer Kaustobiolithe und Gesteine

Mit den grundlegenden Arbeiten von V.M. GOLDSCHMIDT (1930, 1933 und 1935) begann eine Periode der intensiven Untersuchung der Spurenelementgehalte von Kohlen bzw. Kohlenaschen aus dem Bestreben, für seltene und in der Technik unentbehrliche Elemente neue Gewinnungsmöglichkeiten zu erschliessen. Die Publikationen 'Rare elements in coal' von ABERNETHY & GIBSON (1963), herausgegeben vom United States Department of the Interior und 'Verbreitung der Spurenelemente in Kaustobiolithen, Organismen, Sedimentgesteinen und Schichtwässern' von ZUL'FUGARLY (1964) geben Überblicke über die Ergebnisse dieser Untersuchungen in allen Teilen der Welt bis zum Jahre 1963 und lassen erkennen, welche Bedeutung den Kohlenaschen als möglichen Lieferanten seltener Elemente beigegeben wurde und wird.

Leider sind aus der überwiegenden Mehrzahl der Veröffentlichungen nur Angaben über Durchschnittsgehalte in Kohlenaschen und nicht in Kohlen zu entnehmen; es fehlt auch häufig die Angabe des Aschegehaltmitttelwertes für das untersuchte Probenmaterial. Nur in wenigen Arbeiten, von denen lediglich die Publikationen von LEUTWEIN & ROSLER (1956) und NICHOLLS & LORING (1962) dem Verfasser zugänglich waren, wird auch auf die geochemisch interessanten Spurenelementgehalte des Nebengesteins der untersuchten Kohlen eingegangen. Diese für jede Untersuchung von Spurenelementgehalten in Kohlen wünschenswerte Erweiterung stößt allerdings bei stark unterschiedlichen und rasch wechselnden Nebengesteinstypen auf zum Teil große Schwierigkeiten sowohl bei der Analyse als auch bei der Interpretation der Ergebnisse. Ferner sind in der Literatur nur selten Daten über die Nebenelementgehalte (Si, Al, Fe, Ca, Mg usw.) der untersuchten Kohlen zu finden. Unter diesen Voraussetzungen

sind die Aussagemöglichkeiten durch einen Vergleich geochemischer Daten aus verschiedenen regionalen und stratigraphischen Bereichen leider von vorn herein begrenzt.

In Tabelle 8 sind die für das Westfal-Probenmaterial ermittelten Durchschnittsgehalte von Kohle und Nebengestein einander gegenübergestellt. Die angegebenen Gehaltsquotienten (Gehalt der Kohle : Gehalt des Nebengesteins) sollen wiederum Hinweise auf die relative Migrationsfähigkeit der Elemente im Torf- bzw. Braunkohlemilieu geben. Nach der Größe der Quotienten läßt sich folgende Reihe der Elemente aufstellen: Si, Ti, Ga, Al, V, Cr, Ge, Be, Mo, Fe, Mg, Cu, Ni, Zn (?), Mn, Co, Ca, Pb.

Der Vergleich dieser mit der in Kap. 4.1 angegebenen Reihenfolge steigender Migrationsfähigkeit der Elemente zeigt recht gute Übereinstimmung zwischen beiden Reihen. Wiederrum weist die Gruppe Silizium, Aluminium, Titan, Gallium, Vanadium, Chrom eindeutig die geringste Wanderungsfähigkeit vom Nebengestein zur Kohle auf und die ausgeprägte Migrationsfreudigkeit von Mangan, Kalzium, Kobalt und Blei wird erneut bestätigt. Größere Abweichungen zwischen beiden Reihen sind lediglich bei Germanium, Kupfer und Magnesium festzustellen. Die nicht ganz richtige Stellung von Ge und Cu in der Reihenfolge nach den Kohle/Gesteins-Quotienten läßt sich zwanglos durch einen bei Ge etwas zu hohen und bei Cu etwas zu niedrigen Gehaltswert für das Nebengestein erklären, was sich bereits beim Vergleich der Westfal- und Stefan-Schiefertone (Tabelle 1) andeutet. Der niedrige Kohle/Gesteins-Quotient für Mg ist auf die besondere Herkunft der hohen Gehalte an diesem Element im Nebengestein zurückzuführen. Aufgrund seines Ionenradiuses wird Magnesium in den meisten Tonmineralen auf festen Gitterplätzen eingebaut. Insbesondere chloritisches Mineral, das nach MARKWICH (1968) mit Anteilen bis zu 10 % Gew. am Aufbau der Westfal- und Stefan-Schiefertone beteiligt ist,

Tabelle 8 Elementdurchschnittsgehalte von Kohle (K) und Nebengestein (G = Schieferton) verschiedener Lagerstätten

	Saarkarbon (Westfal C)			Mid. Coal Measures (NICH. & LOR., 1962)			Zwickau-Celsnitz (Westfal D) (LEUT. & ROS., 1956)		
	<u>K</u>	<u>G</u>	K:G	<u>K</u>	<u>G</u>	K:G	<u>K</u>	<u>G</u>	K:G
Zahl d. Proben	198	64		(S)	3		266	33	
Asche	6,96			8,25			8,20		
SiO ₂	2,8	45,8	0,06	3,6	47,3	0,08			
Al ₂ O ₃	1,0	10,2	0,10	2,2	19,8	0,11			
Fe ₂ O ₃	1,4	5,6	0,25	1,3	1,3	1,00			
CaO	0,40	0,53	0,75	0,28	0,16	1,75			
MgO	0,19	0,58	0,35	0,14	0,78	0,18			
Mn	118	183	0,64	40	30	1,33		285	
Pb	21	18	1,17	82,5	20	4,12	96		
Zn	50	←300					136		
Co	17	23	0,74	9,5	13	0,73	18	37	0,48
Ni	24	56	0,43	27	47	0,57	31	46	0,67
Cu	17	49	0,35	28,5	53	0,54	19	25	0,76
Mo	1,3	5,1	0,25	5,5	3,2	1,72	5		
Ge	3,8	30	0,13				28		
V	18	157	0,11	37	130	0,28	11	102	0,11
Cr	14	121	0,12	22	156	0,14			
Be	0,7	4,8	0,15				16		
Ga	1,9	20	0,09	6,5	24	0,27	27	79	0,34
Ti	270	3012	0,09	500	6870	0,07			

Anmerkung: Asche und Haupt- bzw. Nebenelementgehalte in %, Spurenelementgehalte in ppm (g/t); (S) = Schlitzprobe (Bohrkern)

enthält hohe, in die Gitterschichten eingebaute Magnesiumgehalte (bis 26,96 % MgO nach DEGENS, 1965). Der Chlorit der Westfal- und Stefan-Schiefertone ist jedoch unzweifelhaft de-

tritischen Ursprungs, d.h. sein Kristallgitter hat prä-karbonisches Alter; somit bestand im Verlauf der Diagenese der Karbonsedimente für den als Chlorit kristallisierten Stoffbestand nicht die Möglichkeit, in Lösung zu gehen und zu migrieren.

In Tabelle 8 sind ferner die Mittelwerte einiger aus der Literatur entnommenen Elementgehalte von Kohle und Nebengestein sowie die hieraus berechneten Quotienten aufgeführt. Obwohl insbesondere für die Gehaltsangaben nach NICHOLLS & LORING (1962) nur ein zahlenmäßig unzureichendes Probenmaterial zur Verfügung stand - die Gehaltswerte der Kohle entstammen beispielsweise der Untersuchung einer einzigen Flözschlitzprobe (Bohrkern) - ist die Übereinstimmung der Kohle/Gesteins-Quotienten der drei aufgeführten Lagerstätten erstaunlich groß. Zufällig sind die durchschnittlichen Aschegehalte der verglichenen Kohlen annähernd gleich groß. Bei den Gehaltswerten nach LEUTWEIN & ROSLER (1956) dürften die Nebengesteinsdaten aufgrund der geringen Probenzahl noch größere Fehler beinhalten.

Um einen allgemeinen Vergleich der Ergebnisse der geochemischen Untersuchungen in Saarkarbonflözen mit entsprechenden Angaben der Fachliteratur zu ermöglichen, sind in Tabelle 9 und 10 durchschnittliche Spurenelementgehalte in Kohlen verschiedenster Inkohlungsgrade, in Graphiten und in den verbreitetsten Gesteinstypen zusammengestellt. Aufgrund ähnlichen geologischen Alters und annähernd gleicher mittlerer Aschegehalte sind in Tabelle 9 besonders die Gehalte der Braunkohlen (Spalte I und IV) und die der niedriginkohlten Steinkohlen (Spalte III und V) für einen Vergleich geeignet. Bei der Betrachtung von Tabelle 10 überraschen die allgemein niedrigen Germaniumgehalte der Gesteine, sodaß den Schiefertönen des Saarkarbons hinsichtlich dieses Merkmals eine Sonderstellung zugesprochen werden muß.

Tabelle 9 Durchschnittswerte von Spurenelementgehalten in Kohlen verschiedener Lagerstätten und in Graphiten

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Anzahl d. Proben	1000	112	198	46s	47s	65s	?
Asche(%)	?	12,52	6,96	13,42	6,15	5,10	<50,0
Mn (ppm)	nb	441	118	nb	nb	nb	152
Pb "	1	173	21	nb	nb	nb	17
Zn "	20	130	50	59	44	7,6	26
Co "	7	9	17	2,7	3,8	5,1	9,6
Ni "	10	18	24	7,2	15	14	71
Cu "	8	26	17	15	11	15	36
Mo "	2	4,0	1,3	1,7	4,3	3,5	3,2
Ge "	1	11,7	3,8	1,6	13	5,8	1,1
V "	nb	23	18	16	35	21	130
Cr "	nb	16	14	7	20	13	114
Be "	6	1,2	0,7	1,5	2,5	2,5	0,7
Ga "	10	3,2	1,9	5,5	4,1	4,9	7,6
Tl "	540	367	270	590	450	340	850

(nb = nicht bestimmt
s = Flötzzschlitzprobe)

- I Nordwestdeutsche Braunkohlen (Eozän - Miozän); OEHL-SCHLEGEL (1964)
- II Saar-Flammkohlen (Stefan)
- III Saar-Gasflammkohlen (Westfal C)
- IV Nordamerikanische Braunkohlen (Northern Great Plains province, Jura - Eozän); ZUBOVIC, STADNICHENKO & SHEFFEY (1961)
- V Nordamerikanische Flamm-, Gasflamm- und Gaskohlen (Eastern Interior region, Pennsylvanian); ZUBOVIC, STADNICHENKO & SHEFFEY (1964)
- VI Nordamerikanische Gas-, Fett- und Esskohlen (Appalachian region, Pennsylvanian); ZUBOVIC, STADNICHENKO & SHEFFEY (1960)
- VII Graphite aus allen Teilen der Welt; JANDA & SCHROLL (1960)

Tabelle 10 Auszug aus 'Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust' (Table 2) von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)

	Basaltische Gesteine		Granitische Gesteine		Schiefer- ton	Sand- stein	Tiefsee- ton
			Kalk	Alkali-Kalk			
Mn (ppm)	1500		540	390	850	X0	6700
Pb	"	6	15	19	20	7	80
Zn	"	105	60	39	95	16	165
Co	"	48	7	1,0	19	0,3	74
Ni	"	130	15	4,5	68	2	225
Cu	"	87	30	10	45	X	250
Mo	"	1,5	1,0	1,3	2,6	0,2	27
Ge	"	1,3	1,3	1,3	1,6	0,8	2
V	"	250	88	44	130	20	120
Cr	"	170	22	4,1	90	35	90
Be	"	1	2	3	3	0,X	2,6
Ga	"	17	17	17	19	12	20
Ti	"	13800	3400	1200	4600	1500	4600

Anmerkung: Bei der Angabe X ist der genaue Wert innerhalb der Dekade unbekannt.

7. Diskussion der Ergebnisse über das geochemische Verhalten der metallischen Neben- und Spurenelemente in organogenen Sediment Kohle

Zur Zeit ihrer Entstehung bilden Anhäufungen vertorfender organischer Substanz (Moore) mechanische und geochemische Barrieren, die sich dem Stofftransport durch Oberflächenwässer entgegenstellen. Mit ihrer Bedeckung durch klastische Sedimente gelangen die Anhäufungen organischen Materials in den unverfestigten Gesteinsverband und stellen dort einen an anorganischen Verbindungen unterbeliefertem Bereich dar, der ein saures, stark reduzierendes Milieu entwickelt und ausstrahlt. Unter den geochemischen Bedingungen der Diagenese gehen im Nebengestein eine Reihe von Elementen in Lösung und gelangen durch Grundwasserzirkulation und später durch den aufsteigenden Kompaktionsstrom in die organische Substanz. Je größer die Migrationsfähigkeit eines Elementes unter den hier herrschenden Bedingungen ist, umso stärker dürfte es sich über den gesamten Flözbereich ausbreiten. Andererseits sind hier in ausreichendem Maße Kat- und insbesondere Anionen (CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} usw.) zur Ausfällung und erneuten Kristallisation vorhanden.

In wasserhaltigen sedimentären Bildungen wird - analog zu den Verhältnissen bei der Gesteinsverwitterung - das Verhalten der Elemente weitgehend von ihrem Ionenpotential Φ (Φ - Wertigkeit : Ionenradius) bestimmt (V.M. GOLDSCHMIDT, 1937; SZÁDECZKY-KARDOSS, 1952 u.a.). Für den annähernd neutralen pH-Bereich gilt, daß Ionen mit einem Potentialwert $\Phi \leq 3$ lösliche Kationen bilden, während Potentialwerte $3 < \Phi < 12$ die Bildung schwer- bis unlöslicher Hydrolysat bedingen. In saurer und reduzierender Umgebung liegen in doppelter Hinsicht veränderte Verhältnisse vor, die eine erhöhte Mobilität der meisten Elemente zur Folge haben. Erstens verringert sich infolge von Reduktion die

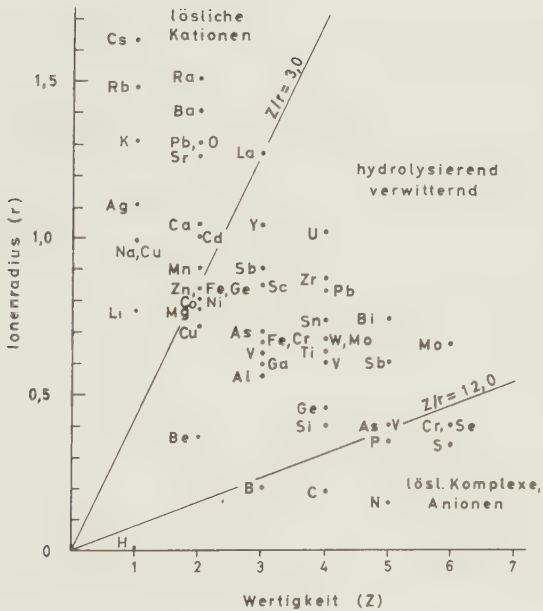


Abb. 21 Ionenpotential der häufigsten Elemente und ihr Verhalten bei der Verwitterung nach FREDERICKSON (1952)

Wertigkeit einer Reihe von Elementen bzw. ihrer Ionen und damit ihr Ionenpotential und zum zweiten vergrößert die Erhöhung der Azidität die Dissoziation und damit die Löslichkeit auch der schwerlöslichen Hydrolysate. Aus Abb. 21 ist das Ionenpotential der häufigsten Elemente in ihren wichtigsten Wertigkeitsstufen zu ersehen.

Die im Verlauf dieser Untersuchungen festgestellte ausgeprägte Migrationsfreudigkeit der Elemente Kalzium, Magnesium, Blei, Zink, Kobalt, Nickel und Eisen als 2-wertige Kationen ist also verständlich, desgleichen die geringe oder kaum nachweisbare Migrationsfähigkeit der Elemente

Silizium, Titan (4-wertig) und Aluminium, Gallium, Vanadium, Chrom (3-wertig). Für Germanium deutet nach FEISER (1966) manches darauf hin, daß durch die Reduktionswirkung der organischen Substanz im frühdia-genetischen Stadium des organogenen Sediments Kohle 2-wertige Kationen in Lösung gehen. Die festzustellende Migrationsfähigkeit von Beryllium findet ihre Erklärung in der von CHARLOT (1954) beschriebenen zunehmenden Dissoziation von Fe-Hydrolysaten in Be_2O^{2+} -Komplexe bzw. Be^{2+} -Kationen im pH-Bereich < 6 . Die Migrationsfähigkeit von Molybdän, das durch die Reduktionswirkung der organischen Substanz wohl kaum auf eine kleinere als die 4. Wertigkeitsstufe reduziert werden kann, ist auf ähnliche Art und Weise durch den vermutlich ebenfalls schwach basischen Charakter 4-wertiger Mo-Verbindungen zu erklären.

8. Zusammenfassung

Untersuchungen zur Geochemie der metallischen Spurenelemente in Kohlen - wie die vorliegende Arbeit - verfolgen im allgemeinen zwei Ziele:

1. Die Ermittlung der in den Kohlenaschen enthaltenen und für eine eventuelle technische Gewinnung zur Verfügung stehenden Gehalte seltener Elemente.
2. Die Erforschung geochemischer Gesetzmäßigkeiten und Einflußfaktoren, die die sehr unterschiedlichen Gehalte des organogenen Sediments Kohle bedingen.

Das untersuchte Probenmaterial umfaßt ca. 450 Kohle- und Nebengesteinsproben aus 22 Flözsäulenproben. Nach stratigraphischen und lithologisch-petrographischen Gesichtspunkten sind die Komplexe Westfalkohle, Stefankohle, Westfal-Schieferton, Stefan-Schieferton und Kaolin-Kohlentonsteine des Stefan voneinander abzugrenzen.

Die quantitative Bestimmung der Elemente Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Pb, Zn, Co, Ni, Cu, Mo, Ge, V, Cr, Be, Ga, Ti erfolgte auf emissionsspektralanalytischem Wege an den Rückständen des Probenmaterials nach der Veraschung bei Temperaturen unter 450° C. Der Analysenfehler wird vom Laboratorium mit 5 % angegeben; er dürfte jedoch für einige Elemente wesentlich mehr (20 - 30 %) betragen.

Zu Punkt 1 wurden gewichtete Mittelwerte der Elementgehalte in Aschen des als Kohle bezeichneten Probenmaterials (Aschegehalt < 30 % Gew.) errechnet, wobei eine Aufteilung der Proben in Gruppen mit Aschegehalten < 30 %, < 25 %, < 20 %, < 15 %, < 10 % und < 5 % vorgenommen wurde. Es soll hierdurch für die einzelnen Elemente ein Bild der zu erwartenden Zu- bzw. Abnahme der Gehalte in den Veraschrückständen bei zunehmender Aufbereitung der Kohle vermittelt werden.

Die Ergebnisse dieser Form der Mittelwertsbildung von Elementgehalten in Kohlenaschen wurden ferner zur Ermittlung der relativen Migrationsfähigkeit der Elemente im organogenen Sediment Kohle herangezogen. Je größer die Anreicherung eines Elementes in den Fraktionen mit niedrigen Aschegehaltsgrenzwerten ($< 10\%$ und $< 5\%$ Gew.) ist, um so höher dürfte seine Wanderungsfähigkeit im Torf- und Braunkohlemilieu sein. Nach der Intensität des Anstiegs bzw. Abfallens konstruierter Gehaltskurven im Aschegehalt/Elementgehalt-Diagrammen muß folgende Reihenfolge steigender Migrationsfähigkeit angegeben werden: Si, Ti, Cr, V, Ga, Al, Cu, Be, Mo, Zn, Ge, Ni, Fe, Pb, Ca, Mn, Mg, Co.

Die Gruppe Si, Ti, Cr, V, Ga, Al zeigt mehr oder weniger stark abfallende Gehaltskurven und damit sehr geringe bis mäßige Migrationsfähigkeit, während die übrigen Elemente Kurven mit unterschiedlichem Anstieg in Richtung auf die niedrigen Aschegehaltswerte aufweisen und deshalb als migrationsfreudig zu bezeichnen sind.

Zu Punkt 2 erwies sich aufgrund der großen Variationsbreite der geochemischen Daten die Anwendung weiterer statistischer Testmethoden als notwendig. Die Prüfung des statistischen Verteilungstyps der Elementgehalte in Kohlen ergab, daß keine Normalverteilungen vorliegen. Erst durch die Logarithmierung der Gehaltswerte ist eine Überführung des Datenmaterials in diesen Verteilungstyp mit guter Annäherung möglich.

Aus den Ergebnissen des Korrelationstests mit logarithmierten Gehaltswerten des Westfal-Probenmaterials können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1. Zwischen den Elementen Si, Al, Ti, Ga, Cr, V bestehen ausgeprägte Beziehungen. Gehaltsänderungen verlaufen im Probenmaterial weitgehend parallel. Für die Spurenelemente Ga, Cr, V - die in der Kohle keine eigenen Minerale

bilden - kann eine sorptive oder kristallchemische Bindung an den durch Si und Al repräsentierten Tonmineralgehalt der Kohle vermutet werden.

2. Be, Cu, Mo, Ge, Ni, Zn zeigen zwar noch eine gewisse Abhängigkeit vom detritischen Anteil der anorganischen Bestandteile der Kohle; ihre Verteilung im Probenmaterial wird jedoch auch wesentlich von ihrer deutlichen Migrationsfähigkeit bestimmt.

3. Pb und Co besitzen besonders hohe Eigenständigkeit bei der Ausbreitung in der Kohle.

4. Die Verteilung der Elemente Fe, Mn, Ca, Mg - die in der Kohle vorwiegend oder ausschließlich karbonatische Verbindungen bilden - erfolgt zwar nicht mit ausgeprägt paralleläufiger Tendenz; ihre Unabhängigkeit vom feinklastischen Anteil der Kohle ist jedoch offensichtlich.

9. Literaturverzeichnis

ABERNETHY, R.F. & GIBSON, F.H.

Rare elements in coal.

Information circular 8163, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 69 S., Washington 1963

AHRENS, L.H. The lognormal distributions of the elements.
Geochim. Cosmochim. Acta, 5, S. 49 - 73, London 1954 (1954a)

AHRENS, L.H. The lognormal distributions of the elements (2).
Geochim. Cosmochim. Acta, 6, S. 121 - 131, London 1954 (1954b)

AHRENS, L.H. Lognormal-type distributions (3).
Geochim. Cosmochim. Acta, 11, S. 205 - 212, London 1957

BEUS, A.A. Geochemistry of Beryllium and genetic types of Beryllium deposits.
401 S., W.H. Freeman & Co., San Francisco 1966

BURGER, K. Zur Entstehung der Kaolinit-Formentypen (Graupen und Kristalle) in Kaolin-Kohlentonsteinen. Beobachtungen am KÜT-Typus des Zollverein-8-Tonsteins aus dem Ruhrkarbon.
Geol. Mitt., 6 (Breddin-Festschrift), S. 43 - 86, Aachen 1966

CHARLOT, G. Qualitative inorganic analysis, a new physico-chemical approach.
354 S., Methuen & Co. Ltd., London und J. Wiley & Sons, Inc., New York 1954

CORRENS, C.W. Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrographie).
2. Aufl., 458 S., Springer-Verlag, Berlin u. Heidelberg 1968

- DAMFERGER, H. Inkohlungsmerkmale, ihre statistische Bewertung und ihre Anwendbarkeit bei der tektonischen Analyse im saarländischen Steinkohlengebirge.
Diss. Clausthal 1966
- DEGENS, E.T. Geochemische Untersuchungen zur Faziesbestimmung im Ruhrkarbon und im Saarkarbon.
Glückauf, 94, S. 513 - 520, Essen 1958
- DEGENS, E.T. Geochemistry of sediments - a brief survey.
342 S., Prentice-Hall, Inc., Eaglewood Cliffs, New Jersey 1965
- ECKHARDT, F.-J.
Die Veränderungen eines devonischen Tonschiefers durch die Mineralumwandlungen infolge der tertiären Zersetzung.
Z. Dtsch. Geol. Ges., 112, S. 188 - 196, Hannover 1960
- ENGELHARDT, W. VON
Porenlösung und Diagenese in Sedimentgesteinen.
Vortrag vor der Geol. Vereinigung in Straßburg am 4.3.1965
- FEISER, J. Nebenmetalle - Cadmium, Gallium, Germanium, Indium, Selen, Tellur, Thallium, Wismut.
17. Bd. der Reihe 'Die Metallischen Rohstoffe usw.', Herausgeber F. FRIEDENSBURG
247 S., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1966
- FIEDLER, H.J. & REISSIG, H.
Lehrbuch der Bodenkunde.
544 S., VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1964
- FREDERICKSON, A.F.
The genetic significance of Mineralogy.
Problems of Clay and Laterite Genesis. S. 1 - 11, Amer. Inst. Min. Metal. Eng., New York 1952

GOLDSCHMIDT, V.M.

Über das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlen-Produkten.

Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., 1930, S. 398 - 401

GOLDSCHMIDT, V.M. & PETERS, C.

Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen.

Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., 1933, S. 371 - 386

GOLDSCHMIDT, V.M.

Rare elements in coal ashes.

Indus. Eng. Chem., 27, S. 1100 - 1102, Easton 1935

GOLDSCHMIDT, V.M.

The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks.

J. Chem. Soc. 1937, S. 655 - 673, London 1937

GUTHÖRL, P.

Zur Identifizierung der Flöze der Unteren Ottweiler Gruppe (Stefan A) im Bereich der Gruben Enseldorf-Duhamel und Enseldorf-Griesborn (Saarkarbon).

Glückauf, 93, S. 1034 - 1040, Essen 1957

GUTHÖRL, P.

Die Mineralien des Saarbrücker Steinkohlengebirges.

Bergfreiheit, 28, S. 213 - 222, 256 - 265, Herne i.W. 1963

HARTLIEB, J.

Die Fazies des Flözes Karl 2 (mittlere Bochumer Schichten) und seines Tonsteins im westlichen Ruhrgebiet.

Diss. Aachen 1960

JANDA, I. &
SCHROLL, E.

Geochemische Untersuchungen an Granitgesteinen.

Rep. 21. Sess. Norden (Intern. Geol. Congr.), Part I, Geochemical Cycles, S. 40 - 53, Copenhagen 1960

- KNEUPER, G. Grundzüge der Sedimentation und Tektonik im Oberkarbon des Saarbrücker Hauptsattels.
Oberrh. Geol. Abh., 13, S. 1 - 49, Karlsruhe 1964
- LEUTWEIN, F. & RÖSLER, H.J.
Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands.
Freiberger Forschungsh., C 19, 196 S., Berlin 1956
- MACKOWSKI, M.-Th.
Mikroskopische Untersuchungen über die anorganischen Bestandteile in der Kohle und ihre Bedeutung für Kohlenaufbereitung und Kohlenveredlung.
Feuerungstechnik, 31, S. 143 - 145, Berlin 1943
- MARKWICH, H. Mineralogisch-petrographische und petrophysikalische Untersuchungen an feinklastischen Sedimenten aus dem Saarkarbon (Westfal C/D und Stefan A/B).
Diss. Berlin 1968
- MARSAL, D. Statistische Methoden für Erdwissenschaftler.
152 S., Schweizerbart, Stuttgart 1967
- MOSEBACH, R. Zur petrographischen Kenntnis devonischer Dachschiefer.
Not.-Bl. Hess. L.-A. Bodenforsch., 82, S. 234 - 246, Wiesbaden 1954
- MÜLLER, G. Chemische Zusammensetzung und Mineralbestand karbonatischer Schlehtenausfüllungen aus Steinkohlenflözen des Ruhrbezirks.
Bergbau-Rundschau, 5, S. 6 - 8, Herne i.W. 1953
- NICHOLLS, G.D. & LORING, D.H.
The geochemistry of some British carboniferous sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta, 26, S. 181 - 223, London 1962

OEHLSCHEGEL, H.G.

Geochemische Untersuchungen an nordwestdeutschen und nordhessischen tertiären Braunkohlen.
N. Jb. Miner. Abh., 101, S. 67 - 96, Stuttgart 1964

OEHLSCHEGEL, H.G.

Geochemische Untersuchung eines Saarkarbonflözes.
Unveröff. Ber. Bundesanst. Bodenforsch., Hannover 1965

OTTE, M.-U.

Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen.
Chemie d. Erde, 16, S. 239 - 294, Jena 1953

FEREL'MAN, A.I.

Geochemistry of Epigenesis.
aus der Reihe 'Monographs in geoscience', Herausgeber R.W. FAIRBRIDGE, 264 S., Plenum Press, New York 1967

RANKAMA, K. & SAHAMA, Th.G.

Geochemistry.
912 S., The University of Chicago Press, Chicago 1950

RÜSLER, H.J.

Neuere Arbeiten und Erkenntnisse über Spurenelemente in Kohlen.
Bergakademie, 15, S. 77 - 82, Leipzig 1963

RÜSLER, H.J. & LANGE, H.

Geochemische Tabellen.
328 S., VEB Dtsch. Verlag f. Grundstoffindust., Leipzig 1965

SCHÜLLER, A. & HOEHNE, K.

Petrographie, Chemismus und Fazies der Tonsteine des Saargebietes.
Teil I der 'Monographie der Saartonsteine' von F. GUTHÖRL, K. HOEHNE u. A. SCHÜLLER
Geologie, 2, S. 695 - 755, Berlin 1956

- SCHULZE, G. Untersuchungen über den Aufbau der westfälischen Brandschiefer.
Glückauf, 68, S. 921 - 927, Essen 1932
- STAATZ, M.H. & GRIFFITH, W.R.
Beryllium bearing tuff in the Thomas Range, Juab Country, Utah.
Econ. Geol., 56, S. 941 - 950, Lancaster 1961
- STADNICHENKO, T. & ZUBOVIC, P. & SHEFFEY, N.B.
Beryllium content of American coals.
U.S. Geol. Survey Bull. 1084-K, S. 253 - 295
Washington 1961
- STÖFFLER, D. Neuere Erkenntnisse in der Tonsteinfrage auf Grund sedimentpetrographischer und geochemischer Untersuchungen im Flöz Wahlschied der Grube Ens Dorf (Saar).
Beitr. Miner. Petrogr., 9, S. 285 - 312, Berlin 1963
- SÜSS, W. Ergebnisse und Deutungen geologischer und kohlenpetrographischer Untersuchungen im Flöz 1 der Grube Luisenthal/Saar.
Diss. Berlin 1967
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E.
Über zwei neue Wertigkeitsregeln und die geochemische Gruppierung der Elemente.
Acta geol. Acad. Sci. Hung., 1, Budapest 1952
- TEICHMÜLLER, M.u.R. & MEYER, R. & WERNER, H.
Der erste Tonsteinfund im Aachener Revier und die Frage der Entstehung der Graupen- und Kri stalltonsteine.
Geol. Jahrb., 66, S. 723 - 736, Hannover 1952
- TISCHENDORF, G. & UNGETHÜM, H.
Über die Bedeutung des Reduktions-Oxydationspotentials (Eh) und der Wasserstoffionenkonzentration (pH) für Geochemie und Lagerstättenkunde.
Geologie, 13, S. 125 - 153, Berlin 1964

TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H.

Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust.

Geol. Soc. America Bull., 72, S. 175 - 191, New York 1961

VINIKAS, B.

Distributions statistiques d'éléments mineurs dans les charbons Nord-Américains.

Advances in organic geochemistry; Herausgeber U. COLOMBO & G.D. HOBSON (Earth science series, monograph No. 15), S. 97 - 108, Guildford u. London 1964

WAGENER, K.

Das Zerkleinerungsverhalten von Saarkohlen im Hinblick auf die Isolierung der Macerale Vitrit, Exinit und Inertinit.

Diss. Aachen 1961

WARDANI, S.A. EL

On the geochemistry of Germanium.

Geochim. Cosmochim. Acta, 13, S. 5 - 19, London 1958

WEBER, E.

Grundriß der biologischen Statistik.- Anwendung der mathematischen Statistik in Naturwissenschaft und Technik.

6. Aufl., 674 S., VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1967

WEDEFOHL, K.H.

Untersuchungen zur Geochemie des Bleis.

Geochim. Cosmochim. Acta, 10, S. 69 - 148, London 1956

WEDEPOHL, K.H.

Beiträge zur Geochemie des Kupfers.

Geol. Rdsch., 52, S. 492 - 504, Stuttgart 1962

WEGEHAUPT, H. Zur Petrographie und Geochemie des höheren Westfal A von Westerholt.

Fortschr. Geol. Rheinld. Westf., 3, S. 445 - 495, Krefeld 1962

ZUBOVIC, P. & STADNICHENKO, T. & SHEFFEY, N.B.

Comparative abundance of the minor elements
in coals from different parts of the United
States.

U.S. Geol. Survey Prof. Paper 400-B, S. B 87 -
B 88, Washington 1960

ZUBOVIC, P. & STADNICHENKO, T. & SHEFFEY, N.B.

Geochemistry of minor elements in coals of
the Northern Great Plains coal province.

U.S. Geol. Survey Bull. 1117-A, S. I - IV u.
1 - 58, Washington 1961

ZUBOVIC, P. & STADNICHENKO, T. & SHEFFEY, N.B.

Distribution of minor elements in coal beds
of the Eastern Interior region.

U.S. Geol. Survey Bull. 1117-B, S. I - IV u.
1 - 41, Washington 1964

ZUL'FUGARLY, D.I.

Verbreitung der Spurenelemente in Kaustobio-
lithen, Organismen und Schichtwässern.

291 S., VEB Dtsch. Verlag f. Grundstoffindustr.,
Leipzig 1964

Lebenslauf

Ich wurde am 26. März 1937 in Schwäbisch Hall als Sohn des Stadtsekretärs Paul Rasenberger und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Späth, geboren. Meine Eltern hatten ihren Hauptwohnsitz in Berlin. Schwäbisch Hall in Württemberg war die Heimatstadt meiner Mutter und Wohnort der Familie während der Kriegs- und der ersten Nachkriegsjahre.

Von 1943 - 47 besuchte ich die Volksschule in Schwäbisch Hall und danach die dortige Oberschule. Ab 1949 war ich Schüler des mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweiges der Albert-Einstein-Schule in Berlin und legte dort 1957 die Reifeprüfung ab.

Nach kurzer Tätigkeit als Inspektoranwärter bei der Landesversicherungsanstalt Berlin und einem halbjährigen Praktikum auf dem Gebiet der Angewandten Geophysik ließ ich mich im Sommersemester 1958 an der Freien Universität Berlin für die Fachrichtung Geologie immatrikulieren. Dort legte ich im Februar 1961 die Vorprüfung zur Diplomprüfung ab und bekam das Thema meiner Diplomarbeit: Ausbildung und Lagerungsverhältnisse des Muschelkalkes im östlichen Bliesgau und im benachbarten Westrich. Im Februar 1965 bestand ich die Diplomprüfung mit der Note 'gut'.

In den Jahren 1965 - 67 war ich als Gutachter bei der Saarbergwerke AG tätig und habe während dieser Zeit an meiner Dissertation gearbeitet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Dr. M. Richter, Dr. G.O. Bischoff (Geologie), Dr. W.G. Kühne (Paläontologie), Dr. K.R. Mehnert (Mineralogie), Dr. K.F. Jahr (Chemie), Dr. H. Lassen (Physik), Dr. W. Ulrich (Zoologie), sowie die Herren Privatdozenten: Dr. K. Kohler (Kristallographie), Dr. F. Giese (Geophysik), Dr. H. Liedholz (Bodenkunde), Dr. G. Hahn (Stratigraphie), Dr. K.-J. Reutter (Sedimentologie).

Bönecke - Druck - Clausthal-Zellerfeld Postfach 29